

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-161805

(P2004-161805A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)	
C08L 63/00	C08L 63/00	A	4 F 072
B32B 15/08	B32B 15/08	S	4 F 100
B32B 27/18	B32B 27/18	B	4 J 002
C08G 59/40	C08G 59/40		4 J 029
C08G 63/692	C08G 63/692		4 J 036

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-326014 (P2002-326014)	(71) 出願人	000166683 互応化学工業株式会社 京都府宇治市伊勢田町井戸58番地
(22) 出願日	平成14年11月8日 (2002.11.8)	(74) 代理人	100087767 弁理士 西川 恵清
		(74) 代理人	100085604 弁理士 森 厚夫
		(72) 発明者	前田 浩司 京都府宇治市伊勢田町井戸58番地 互応化学工業株式会社内
		(72) 発明者	橋本 勇一 京都府宇治市伊勢田町井戸58番地 互応化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】難燃性エポキシ樹脂組成物、並びにそれを含有するプリプレグ、積層板、鋼張積層板およびプリント配線板

(57) 【要約】

【課題】難燃化の手法としてノンハロゲンによって燃焼の際に有毒ガスの発生がなく、且つ成形品に優れた耐熱性、耐水性および耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等にも優れた成形品を形成することができる難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】エポキシ樹脂(A)および硬化剤(B)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物に関する。リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)を含有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂 (A) および硬化剤 (B) を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) を含有して成ることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) として、反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C-1) を、硬化剤 (B) の一部又は全部として含有して成ることを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) として、反応基を有さないリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C-2) を含有して成ることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C-1) が、ジカルボン酸成分 (p) と、グリコール成分 (q) と、反応性付与成分 (t) と、反応性リン含有化合物 (s) とを、反応性付与成分 (t) の割合がジカルボン酸成分 (p) と反応性付与成分 (t) の合計中で 1 ~ 60 モル% となるように縮合反応又は重縮合反応させて成るものであることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

反応基を有さないリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C-2) が、ジカルボン酸成分 (p) と、グリコール成分 (q) と、反応性リン含有化合物 (s) とを縮合反応又は重縮合反応させて成るものであることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

反応性付与成分 (t) が、三塩基酸無水物と四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方を含むものであることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

反応性付与成分 (t) が、三塩基酸無水物である無水トリメリット酸及び四塩基酸無水物である無水ピロメリット酸のうちの少なくとも一方を含むものであることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

反応性リン含有化合物 (s) が、カルボキシル基及びヒドロキシル基から選ばれる少なくとも 1 種のエステル形成性官能基を有することを特徴とする請求項 4 乃至 7 のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】

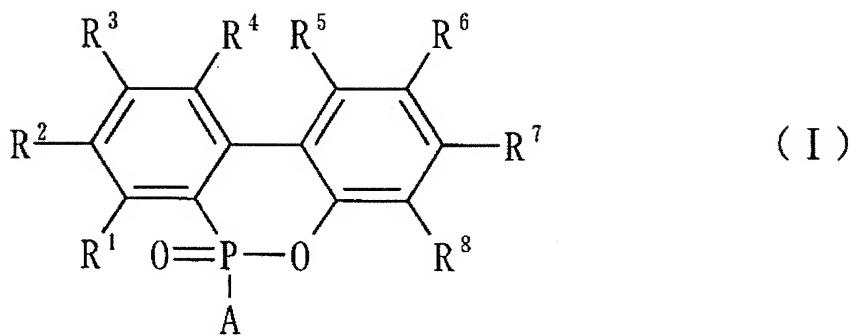
反応性リン含有化合物 (s) が、下記一般式 (I) 、 (I I) 及び (I I I) で表される化合物の群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

10

20

30

【化1】



10

(式中、R¹～R⁸はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。また、Aは水素原子又は有機基を示し、R¹～R⁸と同一であっても、異なっていてもよい。但し、R¹～R⁸並びにAのうちの少なくとも一つはエステル形成性官能基を有する。)

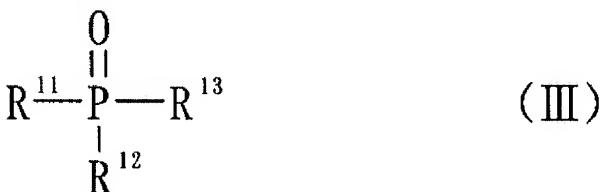
【化2】



20

(式中、R⁹及びR¹⁰はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、R⁹及びR¹⁰の少なくとも一方はエステル形成性官能基を有する。)

【化3】



30

(式中、R¹¹～R¹³はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、R¹¹～R¹³の少なくともいずれかはエステル形成性官能基を有する。)

【請求項10】

硬化剤(B)の一部又は全部としてノボラック樹脂を含有して成ることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。 40

【請求項11】

エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量が、150～1000g/eqであることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項12】

エポキシ樹脂(A)が、その分子構造内にハロゲン原子を含まないもののみからなることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項13】

請求項1乃至12のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を基材に含浸させて成ることを特徴とするプリプレグ。

50

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載のプリプレグを成形して成ることを特徴とする積層板。

【請求項 1 5】

一面又は両面に金属箔を積層成形して成ることを特徴とする請求項 1 4 に記載の積層板。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 又は 1 5 に記載の積層板の一面又は両面に導体配線を形成して成ることを特徴とするプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲンフリー化を可能とすることができる難燃性のエポキシ樹脂組成物、並びにこのエポキシ樹脂組成物にて形成されるプリプレグ、積層板及びプリント配線板に関するものである。10

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、エポキシ樹脂は、耐熱性、密着性、電気特性（電気絶縁性）などの優れた性能から電気電子材料部品を中心に幅広く使用されている。

【0 0 0 3】

これら電気電子材料部品のうち、電気プリント配線板用ガラスエポキシ積層板に代表される電気積層板用途においては、高い難燃性（UL-94燃焼試験でV-0）が求められており、通常は臭素化エポキシ樹脂等のハロゲン元素を含有した化合物が用いられている。例えば、電気プリント回路用エポキシ樹脂積層板では、一般に臭素化エポキシ樹脂を主原料成分としたエポキシ樹脂と、ジシアノジアミドやフェノール化合物等のエポキシ樹脂硬化剤とを配合して用いられている（特許文献 1 乃至 3 参照）。

【0 0 0 4】

しかし、このようなハロゲン原子含有化合物の使用は、近年のダイオキシンに代表される環境問題の一要因となっている他、高温環境下でのハロゲン解離による電気的な長期信頼性への悪影響などから、ハロゲン系化合物の使用量低減や、ハロゲン系化合物に代替できる他の化合物を使用した難燃剤、あるいは他の難燃処方の開発が強く求められている。20

【0 0 0 5】

このようなハロゲン系化合物による難燃処方に代わる技術として、例えばリン酸エスチル系化合物などを難燃剤として併用または代替する技術が種々検討されている（特許文献 4 参照）。

【0 0 0 6】

しかしながら、リン酸エスチル系化合物を難燃剤として使用する技術で高い難燃性（例えばUL-94燃焼試験でV-0レベル）を確保するためには、これら難燃剤を相当量添加する必要があり、そのために成形品の重要な特性である耐熱性や耐水性、酸またはアルカリに対する耐薬品性等の低下を伴うという重大な欠点があった。

【0 0 0 7】

【特許文献 1】

特開平5-9394号公報

【特許文献 2】

特開平9-125037号公報

【特許文献 3】

特開平9-283876号公報

【特許文献 4】

特開平10-193516号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、難燃化の手法としてノンハロゲンに40

よって燃焼の際に有毒ガスの発生がなく、且つ成形品に優れた耐熱性、耐水性および耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等にも優れた成形品を形成することができる難燃性エポキシ樹脂組成物、並びにこの難燃性エポキシ樹脂組成物にて形成されるプリプレグ、積層板及びプリント配線板を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る難燃性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A)および硬化剤(B)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)を含有して成ることを特徴とするものである。

10

【0010】

また請求項2の発明は、請求項1において、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)として、反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)を、硬化剤(B)の一部又は全部として含有して成ることを特徴とするものである。

【0011】

また請求項3の発明は、請求項1又は2において、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)として、反応基を有さないリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-2)を含有して成ることを特徴とするものである。

【0012】

また請求項4の発明は、請求項2又は3において、反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)が、ジカルボン酸成分(p)と、グリコール成分(q)と、反応性付与成分(t)と、反応性リン含有化合物(s)とを、反応性付与成分(t)の割合がジカルボン酸成分(p)と反応性付与成分(t)の合計中で1～60モル%となるように縮合反応又は重縮合反応させて成ることを特徴とするものである。

20

【0013】

また請求項5の発明は、請求項3又は4において、反応基を有さないリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-2)が、ジカルボン酸成分(p)と、グリコール成分(q)と、反応性リン含有化合物(s)とを縮合反応又は重縮合反応させて成ることを特徴とするものである。

30

【0014】

また請求項6の発明は、請求項4又は5において、反応性付与成分(t)が、三塩基酸無水物と四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方を含むものであることを特徴とするものである。

【0015】

また請求項7の発明は、請求項4乃至6のいずれかにおいて、反応性付与成分(t)が、三塩基酸無水物である無水トリメリット酸及び四塩基酸無水物である無水ピロメリット酸のうちの少なくとも一方を含むものであることを特徴とするものである。

【0016】

また請求項8の発明は、請求項4乃至7のいずれかにおいて、反応性リン含有化合物(s)が、カルボキシル基及びヒドロキシル基から選ばれる少なくとも1種のエステル形成性官能基を有することを特徴とするものである。

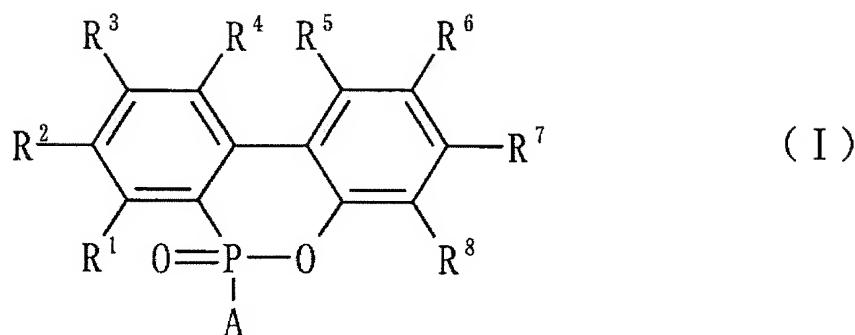
40

【0017】

また請求項9の発明は、請求項4乃至8のいずれかにおいて、反応性リン含有化合物(s)が、下記一般式(I)、(II)及び(III)で表される化合物の群から選ばれる、少なくとも1種の化合物であることを特徴とするものである。

【0018】

【化4】



10

【0019】

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。また、Aは水素原子又は有機基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ と同一であっても、異なっていてもよい。但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 並びにAのうちの少なくとも一つはエステル形成性官能基を有する。)

【0020】

【化5】



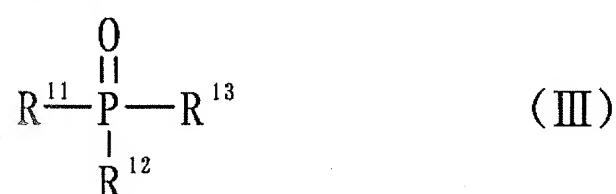
20

【0021】

(式中、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 R^9 及び R^{10} の少なくとも一方はエステル形成性官能基を有する。)

【0022】

【化6】



30

【0023】

(式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ の少なくともいずれかはエステル形成性官能基を有する。)

40

また請求項10の発明は、請求項1乃至9のいずれかにおいて、硬化剤(B)の一部又は全部としてノボラック樹脂を含有して成ることを特徴とするものである。

【0024】

また請求項11の発明は、請求項1乃至10のいずれかにおいて、エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量が、150～1000g/eqであることを特徴とするものである。

【0025】

また請求項12の発明は、請求項1乃至11のいずれかにおいて、エポキシ樹脂(A)が、その分子構造内にハロゲン原子を含まないもののみからなることを特徴とするものである。

50

【0026】

請求項13に係るプリプレグは、請求項1乃至12のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を基材に含浸させて成ることを特徴とするものである。

【0027】

請求項14に係る積層板は、請求項13に記載のプリプレグを成形して成ることを特徴とするものである。

【0028】

また請求項15の発明は、請求項14において、一面又は両面に金属箔を積層成形して成ることを特徴とするものである。

【0029】

請求項16に係るプリント配線板は、請求項14又は15に記載の積層板の一面又は両面に導体配線を形成して成ることを特徴とするものである。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を詳述する。

【0031】

本発明に係る難燃性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A)および硬化剤(B)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)を含有させることで得られるものである。また本発明に係るエポキシ樹脂組成物を調製するにあたり、ハロゲンを含有する物質は用いないものとして、ノンハロゲンの難燃性エポキシ樹脂組成物を調製するものである。

【0032】

本発明で用いるエポキシ樹脂(A)は、特に限定されるものではないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、2,2',6,6'-テトラメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビス- β -トリフルオロメチルジグリシジルビスフェノールA等のビスフェノール型エポキシ樹脂；1,6-ジグリシジルオキシナフタレン型エポキシ樹脂、1-(2,7-ジグリシジルオキシナフチル)-1-(2-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシナフチル)メタン、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシナフチル)-1-フェニルメタン等のナフタレン系エポキシ樹脂；ビフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールヘキサフルオロアセトンジグリシジルエーテル、レゾルシノジグリシジルエーテル等のその他の2官能型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールADノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；前記ビスフェノール型エポキシ樹脂と、ノボラック型エポキシ樹脂とを、ビスフェノールを介して共重合させたエポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンとフェノールとの重付加体のエポキシ化物に代表される環式脂肪族エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルp-オキシ安息香酸、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、テトラグリシジルm-キシリレンジアミン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ヒダントイイン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂；その他、フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1,3-ビス[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチル]フェノキシ

10

20

30

40

50

] - 2-プロパノール、テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラグリシドキシビフェニル等のエポキシ樹脂などが挙げられる。

【0033】

上記エポキシ樹脂はそれぞれ単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また上記のようなエポキシ樹脂を変性したエポキシ樹脂を併用しても良い。

【0034】

これらのエポキシ樹脂の中でも、エポキシ当量が150～1000g/eqのものが好ましい。即ち、エポキシ当量が1000g/eq以下の領域において、硬化物の架橋密度が高まり、Tg（ガラス転移点）や耐熱性、半田耐熱性などが向上し、積層板としての性能が向上する。10

【0035】

また成形品に高Tg、高耐水性、耐半田性を付与することができることから、上記のエポキシ樹脂の一部又は全部としてノボラック型エポキシ樹脂を使用するのが好ましい。このようにノボラック型エポキシ樹脂を用いる場合には、その含有量はエポキシ樹脂（A）全量に対して20重量%以上が特に好ましい。ノボラック型エポキシ樹脂含有量がそれより少ないと、上記のような成形品に高Tg、高耐水性、耐半田性の付与を充分に発現させることができ困難となる。

【0036】

また、本発明においては、上記エポキシ樹脂（A）と共に、シクロヘキセンオキサイド、トリシクロデセンオキサイド、シクロペンテンオキサイド等のエポキシ系反応性希釈剤を併用してもよい。20

【0037】

硬化剤（B）としては、エポキシ樹脂用として通常用いられている硬化剤を適用することが可能であり、例えば、ノボラック樹脂；ジシアソジアミド、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等の潜在性アミン系硬化剤；メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類；シクロホスファゼンオリゴマー等の窒素原子を含有する硬化剤；ポリアミド樹脂、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤等を用いることができる。また後述するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C）のうち特に反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C-1）を、硬化剤（B）として配合することもできるが、詳しくは後述する。このような硬化剤（B）は一種単独で使用し、或いは二種以上を併用することができる。30

【0038】

また硬化剤（B）としては、特にその一部又は全部としてノボラック樹脂を用いることも好ましい。例えば組成物中に配合されるリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C）が全て反応基を有さないリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C-2）である場合に硬化剤（B）の一部又は全部としてノボラック樹脂を用い、また組成物中に硬化剤（B）として反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C-1）が配合される場合に硬化剤としてノボラック樹脂を併用することができるものである。40

【0039】

このようなノボラック樹脂としては、特に制限されるものではないが、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、イソブチルフェノール、ターシャリブチルフェノール、セカンダリブチルフェノール、n-ヘキシルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ノニルフェノール、n-ドデシルフェノール、イソアミルフェノール、イソオクチルフェノール、ターシャリニアミノフェノール、ターシャリオクチルフェノール、ビスフェノールA等のフェノール類をホルマリン類等で架橋したノボラック樹脂が挙げられる。これらのなかでも特に耐熱性に優れる点からフェノールをホルマリンで架橋したフェノールノボラック樹脂、又はクレゾールをホルマリンで架橋したクレゾールノボラック樹脂が好ましい50

【0040】

またこのノボラック樹脂は、耐熱性と、電気積層板用途におけるクロス状基材への含浸性とのバランスの点から軟化点50～150℃であることが好ましい。

【0041】

組成物中における硬化剤(B)の配合量は、組成物を構成する成分に応じ、プリプレグの成形性やプリプレグの硬化成形時の成形性等を考慮して適宜設定されるものであって特に制限されないが、難燃性、耐熱性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等に特に優れたエポキシ樹脂組成物を得るために、好ましくは組成物中の全エポキシ樹脂(A)に対する化学量論上の当量比が0.6～1.4の範囲となるように配合する。

10

【0042】

また本発明におけるエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて硬化促進剤を含有させることもできる。この硬化促進剤としては公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられ、一種単独で用いるほか、二種以上を併用することもできる。組成物中における硬化促進剤の配合量は、組成物を構成する成分に応じ、プリプレグの成形性やプリプレグの硬化成形時の成形性等を考慮して適宜設定されるものであって特に制限されないが、エポキシ樹脂(A)の全量に対して0.001～10重量%の範囲となるように配合することが好ましい。

20

【0043】

またリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)としては、ジカルボン酸成分(p)と、グリコール成分(q)と、反応性リン含有化合物(s)とを、縮合反応又は重縮合反応させることで得られる、反応基を有さないリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-2)を用いることができる。また上記の各成分に加えて反応性付与成分(t)を縮合反応又は重縮合反応させることにより得られる、反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)も用いることができ、この場合は上記のようにリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)を硬化剤(B)として用いることができる。

【0044】

上記のジカルボン酸成分(p)としては、例えば芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸等のジカルボン酸を挙げることができる。芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェン酸、ナフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸及び2,6-ナフタレンジカルボン酸等、5-スルホイソフタル酸、2-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホナフタレン-2,6-ジカルボン酸等のアルカリ金属塩を挙げることができ、脂肪族ジカルボン酸としては例えば直鎖、分岐及び脂環式のシュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,3-シクロヘンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジグリコール酸、チオジプロピオン酸等を挙げることができる。

30

【0045】

また、ジカルボン酸成分(p)には、上記のようなジカルボン酸のほか、その無水物、エステル、酸クロライド、ハロゲン化物等のように、ジカルボン酸の誘導体であって後述するグリコール成分(q)と反応してエステルを形成するもの(ジカルボン酸のエステル形成性誘導体)も含む。

40

【0046】

これらの中でもテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類、並びにコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸類が、反応の容易性、得られる樹脂の耐候性、耐久性等の点から好適である。特に芳香族ジカルボン酸類のみを用いるか、芳香族ジカルボン酸類を主成分とするのが最適である。

50

【0047】

また、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C）の製造に用いられるグリコール成分（q）としては、例えはエチレングリコール及びジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール等のポリエチレングリコール、並びにプロピレングリコール及びジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のポリプロピレングリコール、並びに1, 3-ブロパンジオール、1, 3-ブタジオール、1, 4-ブタジオール、1, 5-ペンタジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-ブロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-ブロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1, 3-ブロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブantanジオール、4, 4'-ジヒドロキシビフェノール、4, 4'-メチレンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 5-ジヒドロキシナフタリン、2, 5-ジヒドロキシナフタリン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）、ビスフェノールS等を挙げることができる。
10

【0048】

また、グリコール成分（q）には、上記のようなグルコールのほか、これらのグリコールに対応するジアセテート化合物等のように、グリコールの誘導体であって前記ジカルボン酸成分（p）と反応してエステルを形成するもの（グリコールのエステル形成性誘導体）も含む。
20

【0049】

これらグリコール成分（q）は1種単独で用い、或いは2種以上を併用することができる。これらの中でも特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、並びに1, 4-ブタジオール等のブタジオール類、並びに1, 6-ヘキサンジオール等のヘキサンジオール類、並びに1, 4-シクロヘキサンジメタノール類、ネオペンチルグリコール及びビスフェノールA等が反応の容易性、得られる樹脂の耐久性等の点から好適である。
30

【0050】

反応性付与成分（t）としては、例えは三塩基酸無水物や四塩基酸無水物等の3価以上の多価カルボン酸成分等が挙げられる。ここで、3価以上の多価カルボン酸成分である三塩基酸無水物、四塩基酸無水物等を用いて本発明のリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂に反応性を付与する場合、縮合反応又は重縮合反応によるリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂の調製時に、多価カルボン酸に起因するカルボキシル基を骨格中に残存させた状態で反応を終了させ、この残存カルボキシル基を反応基として用いることができる。
30

【0051】

3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えはヘミメリット酸、トリメリット酸、トリメジン酸、メロファン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリット酸、シクロプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、シクロヘンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、エタンテトラカルボン酸、（5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル）-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸等の多価カルボン酸が挙げられ、またこれらの無水物、エステル、酸クロライド、ハロゲン化物等のように、多価カルボン酸の誘導体であってグリコール成分（q）と反応してエステルを形成するもの（多価カルボン酸のエステル形成性誘導体）も含まれる。リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C）の三次元架橋をできるだけ防止し、重縮合反応後においてもカルボキシル基を有効に残存させるためには、これらの中でも特に無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸を用いるのが好ましい。
40

【0052】

反応性付与成分（t）は、上記の3価以上の多価カルボン酸成分のうちから、1種のみを用い、或いは2種以上を併用することができる。
50

【0053】

また反応性付与成分 (t) の使用量は、上記ジカルボン酸成分 (p) 及び反応性付与成分 (t) の合計量中で、1～60モル%とすることが好ましく、この場合、製造工程における不必要な架橋反応を排除できる重合条件下において、充分な重合度を得ることができると共に、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) に十分な反応基を付与することができる。

【0054】

反応性リン含有化合物 (s) は、上記ジカルボン酸成分 (p)、グリコール成分 (q)、反応性付与成分 (t) のうちの少なくともいずれかと反応して縮合または重縮合可能なものが用いられ、具体的にはその分子中にエステル形成性官能基を有するものを用いることが好ましい。

10

【0055】

上記のエステル形成性官能基とは、他のカルボキシル基又はヒドロキシル基と反応してエステル結合を形成する官能基を意味するものであり、カルボキシル基及びヒドロキシル基のほか、カルボキシル基を無水物化、エステル化、酸クロライド化、ハロゲン化などして誘導されるものであって、他のヒドロキシル基と反応してエステル結合を形成するもの（カルボキシル基のエステル形成性誘導基）や、ヒドロキシル基をアセテート化などして誘導されるものであって、他のカルボキシル基と反応してエステル結合を形成するもの（ヒドロキシル基のエステル形成性誘導基）も含まれる。

【0056】

20

特にエステル形成性官能基が、カルボキシル基又はヒドロキシル基である場合には、製造工程において良好な反応性が得られるため好ましい。

【0057】

また、特に反応性リン含有化合物 (s) が、その一分子中にエステル形成性官能基を1又は2個有するものであることが好ましく、このようにすると、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) の製造工程において、不必要な架橋反応を排除するように重合条件を調整した場合にも、充分な重合度を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) を得ることができる。更に、反応性リン含有化合物 (s) がエステル形成性官能基を2個有する場合においては、2個のエステル形成性官能基が共にカルボキシル基であるか、ヒドロキシル基である場合により良好な結果が得られる。

30

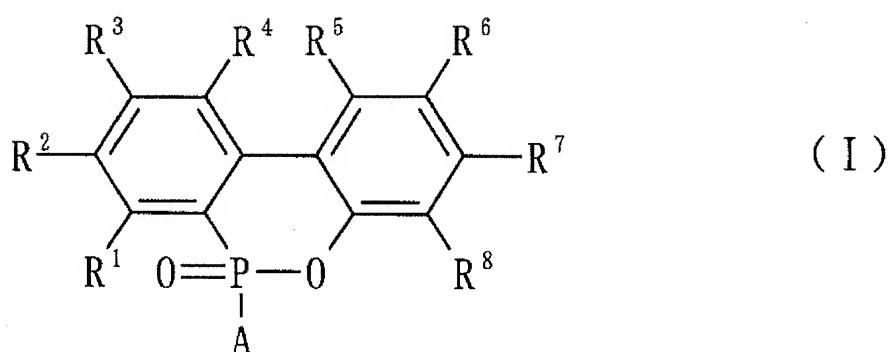
【0058】

上記の反応性リン含有化合物 (s) としては、反応の容易性、難燃効果等が特に優れている点から、下記一般式 (I) 乃至 (I I I) で表される化合物を好適なものとして例示できる。なお、得られるリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) の反応性や、このリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) から調製されるエポキシ樹脂組成物の難燃性、耐熱性等が特に優れている点から、これらの中でも特に一般式 (I) で表される化合物が最適である。

【0059】

40

【化7】



50

【0060】

(式中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。また、Aは水素原子又は有機基を示し、 $R^1 \sim R^8$ と同一であっても、異なっていてもよい。但し、 $R^1 \sim R^8$ 並びにAのうちの少なくとも一つはエステル形成性官能基を有する。)

【0061】

【化8】



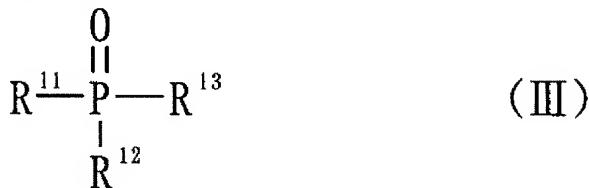
10

【0062】

(式中、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 R^9 及び R^{10} の少なくとも一方はエステル形成性官能基を有する。)

【0063】

【化9】



20

【0064】

(式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 $R^{11} \sim R^{13}$ の少なくともいずれかはエステル形成性官能基を有する。)

上記一般式 (I) ~ (III) に示す化合物としては、特に一分子中にエステル形成性官能基を1個又は2個有するものが好ましい。

30

【0065】

ここで上記一般式 (I) ~ (III) における有機基とは、適宜の置換基が選ばれるものであり、特に限定されるものではないが、炭素数1~1000の1価の有機基が好ましい。1価の有機基としては例えば、アルキル基、アルケニル基等の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基等の脂環族炭化水素基、アリール基等の芳香族炭化水素基、アラルキル基等の炭化水素基、並びにカルボキシル基、アルキルオキシ基等が例示される。これらの基は、更にそのなかに官能基を含んでもよい。例えば、エステル形成性官能基(カルボキシル基、ヒドロキシル基並びにこれらから誘導されるエステル形成性誘導基)を含む置換基を有していてもよい。ただし、既述のように、一分子中に存在するエステル形成性官能基の数は1又は2個であることが好ましい。

40

【0066】

上記一般式 (I) で表される化合物はエステル形成性官能基を好ましくは1個又は2個有するものであるが、これらは有機基であるA中に存在することが望ましい。なお、上記一般式 (I) で表される化合物のうち特に好適なものは、 $R^1 \sim R^8$ が水素原子であり、かつAがエステル形成性官能基としてヒドロキシル基、カルボキシル基又はこれらから誘導されるエステル形成性誘導基を1個又は2個有するものであり、この場合には、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)の調整時における反応性を良好なものとし、また得られるリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)の反応性や、このリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)から調製されるエポキシ樹脂組成物の難燃性、耐熱性等を特に優れ

50

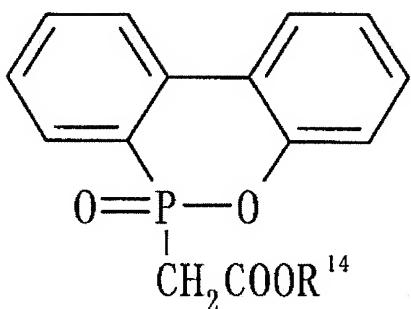
たものとすることができます。

【0067】

一般式(I)で表される反応性リン含有化合物(s)として、最適なものとしては下記化学式(a)～(e)で表されるものを例示できる。

【0068】

【化10】



(a)

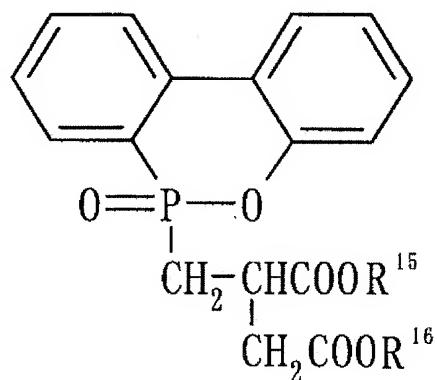
10

【0069】

(式中、R¹⁻⁴は水素原子又は炭素数1～6の、直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)

【0070】

【化11】



(b)

20

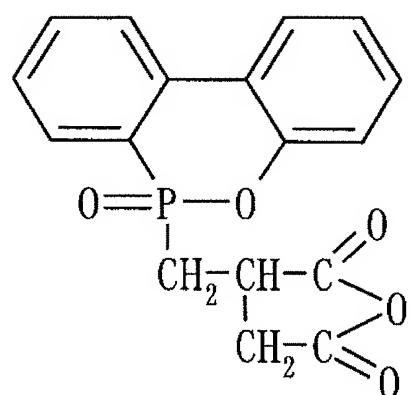
30

【0071】

(式中、R¹⁻⁵及びR¹⁻⁶は、それぞれ水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示し、R¹⁻⁵及びR¹⁻⁶は同一のものでも異なるものでもよい。)

【0072】

【化12】

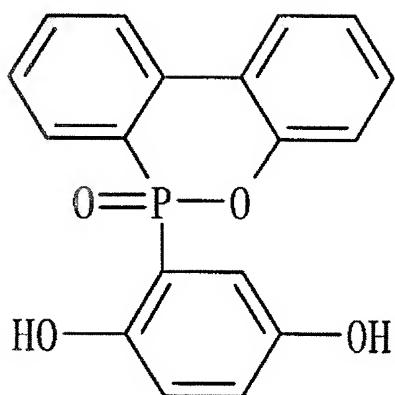


(c)

40

50

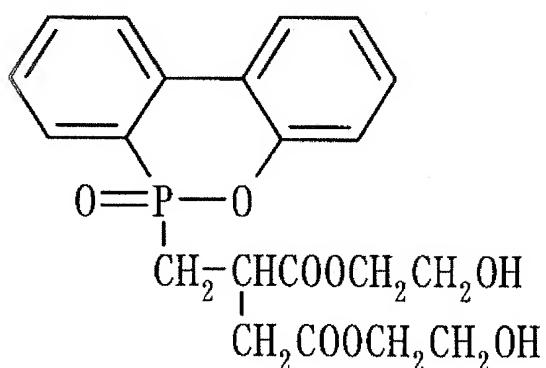
【0073】
【化13】



(d)

10

【0074】
【化14】



(e)

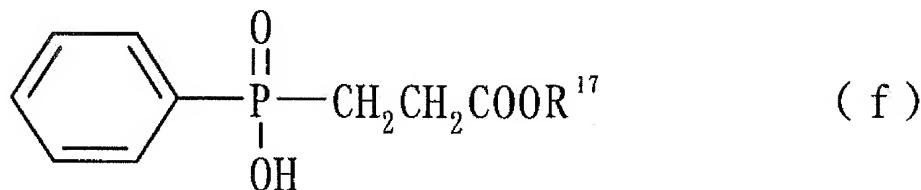
20

【0075】

上記一般式(I1)で表される化合物のうち、特に好適なものとしては、下記化学式(f)及び(g)で表されるものを例示できる。

30

【0076】
【化15】



(f)

【0077】

(式中、R¹⁷は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)

40

【0078】
【化16】



(g)

【0079】

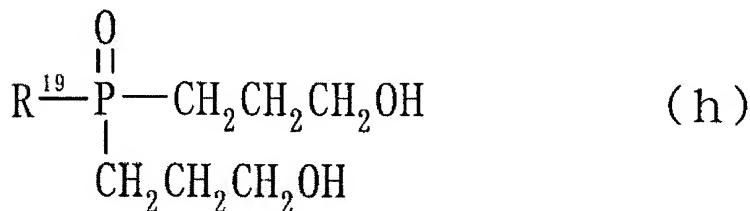
50

(式中、R^{1~8}は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)

上記一般式(I I I)で表される化合物のうち、特に好適なものとしては、下記化学式(h)で表されるものを例示できる。

【0080】

【化17】



10

【0081】

(式中、R^{1~9}は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)

前記、反応性リン含有化合物(s)は、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)を製造する際にメタノール、エタノールなどの1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどの2価アルコールに溶解もしくは分散させて反応系に添加するのが好ましい。

20

【0082】

本発明において反応性リン含有化合物(s)の使用量は、得られるリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)中における反応性リン含有化合物(s)に由来するリン原子の含有量が、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)の全量に対する重量比率で300 ppm以上となるように調整された量であることが好ましく、更に好ましくは500 ppm以上となるようにするものである。このようにすれば、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)に対して特に優れた難燃性が付与でき、このリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)から調製されるエポキシ樹脂組成物の難燃性、耐熱性等を特に優れたものとすることができます。またこの反応性リン含有化合物(s)の使用量の上限は特に限定されるものではないが、上記のリン原子の含有量が200000 ppm以下となる範囲で配合することが好ましく、この場合、重合性不良等の発生を防止してリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)の樹脂特性が損なわれることを防止することができる。

30

【0083】

ここで、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)を得るにあたり使用する上記の各成分は、各成分に含まれるカルボキシル基及びそのエステル形成性誘導基の総数と、ヒドロキシル基及びそのエステル形成性誘導基の総数とが、モル比率で1:1~2.5の範囲となるように配合することが好ましい。

【0084】

また、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)を調製する際には、分子量を調整するために、公知の多官能性化合物、例えば、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ジメチロールブタン酸、3官能性カルボン酸などを適宜の量用いることも好ましい。特に反応性リン含有化合物(s)としてその官能基(エステル形成性官能基)が1個のものを用いる場合には末端停止剤として作用があるので、上記の多官能性化合物を適宜併用するのが好ましい。

40

【0085】

また、上記以外の反応成分として、例えばp-ヒドロキシ安息香酸、1価の脂肪族アルコール等を併せて用いることも可能である。

【0086】

リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)は、公知のポリエステル製造方法により得ることができる。例えばジカルボン酸とグリコールを用いる直接エステル化反応或いはジカ

50

ルボン酸のエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル交換反応を第1段反応とし、この反応生成物を重縮合させる第2段反応により製造することができる。

【0087】

なお、上記のジカルボン酸成分(p)及びグリコール成分(q)以外の成分は上記第1段反応の当初から第2段反応終了に至るまでの任意の時期に添加して反応に供することができる。

【0088】

これらの中で最も一般的な方法である、ジカルボン酸ジエステルとグリコールとのエステル交換反応を第1段反応とし、この反応生成物を重縮合させる第2段反応からなる製造方法を用いて、具体的に説明する。第1段のエステル交換反応においては、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)の製造に供する全ての反応成分を最初から一括で仕込んでもよく、反応性リン含有化合物(s)等はエステル重縮合反応時に添加してもよい。一括仕込みの場合には、エステル交換反応は、例えはジカルボン酸ジエステルとグリコール化合物と反応性リン含有化合物(s)とを反応容器に加え、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気で常圧条件下で、150～250℃まで徐々に昇温加熱してエステル交換反応を行なう。

10

【0089】

第2段の重縮合反応は、例えは6.7hPa(5mmHg)以下の減圧下、160～280℃の温度範囲内で行なう。このようにして、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)が得られる。なお、エステル交換反応及び重縮合反応において、任意の時期に触媒として、従来公知のチタン、アンチモン、鉛、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルカリ金属化合物等を用いてよい。

20

【0090】

なお、本発明のエポキシ樹脂組成物に用いる場合のリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)は、数平均分子量が1000～50000であることが好ましい。この数平均分子量が1000～50000のとき、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)に対して特に優れた難燃性が付与でき、このリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)から調製されるエポキシ樹脂組成物の硬化物の難燃性、耐熱性等を特に優れたものとすることができます。またこのような分子量範囲では、特に反応基を付与されたリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)では、エポキシ樹脂との優れた反応性が付与されて、このリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)を硬化剤(B)として含有するエポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性等を特に優れたものとすることができます

30

このようなリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)のエポキシ樹脂中の含有量は特に制限はされないが、硬化物の難燃性、耐熱性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等に特に優れたエポキシ樹脂組成物を得るために、好ましくは組成物全量中におけるリン原子の含有量(リン単体に換算した場合のリン含有量)が重量比率で200ppm以上となるように配合することが好ましい。またこのときの配合量の上限は特に制限されないが、組成物全量中におけるリン原子の含有量が重量比率で150000ppm以下となるように配合することが好ましい。

40

【0091】

またリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C)の一部又は全部として反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)を含有させる場合には、硬化剤(B)の一部又は全部として反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)を含有させることとなるが、この場合硬化物の難燃性、耐熱性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等に特に優れたエポキシ樹脂組成物を得るために、硬化剤(B)の全量中において、1重量部のリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)に対しノボラック樹脂等のよう他の硬化剤の含有量が0～10重量部の範囲となるようにすることが好ましい。

【0092】

また本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記各成分に加え、更に必要に応じ、有機溶剤(D)を使用することができる。とりわけ、電気積層板用のワニスを調整する際は、前記(A)、(B)、(C)及び(D)の各成分を必須の成分とすることが好ましい。尚、本発明

50

のエポキシ樹脂組成物を、塗料用途等その他の用途に使用する場合においても、勿論（A）、（B）、（C）及び（D）の各成分を併用してもよい。

【0093】

有機溶剤（D）としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N、N-ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、メトキシプロパノール、エチルカルビトール、トルエン、シクロヘキサンなどが挙げられる。これらの溶剤は1種のみを用いるほか、適宜2種又はそれ以上の混合溶剤として使用することも可能である。

【0094】

有機溶剤（D）の使用量は特に制限されるものではないが、プリプレグを作製する場合の基材への含浸性、樹脂付着性等が良好となる点から、ワニス中の固形分濃度30重量%以上、なかでも40～70重量%となる範囲であることが好ましい。

10

【0095】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて種々の添加剤、難燃剤、充填材等を適宜配合することができる。特に無機系充填材（E）を配合することが、より高い難燃性が得られる点から望ましい。

【0096】

この無機系充填材（E）としては、特に制限されるものではないが、例えばシリカ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、チタン酸バリウム、硫酸バリウム、窒化珪素、窒化硼素などがあげられる。

20

【0097】

また、この無機系充填材（E）の組成物中での含有量がエポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）及び難燃剤（C）の合計100重量部に対し150重量部以下となるように無機系充填材（E）を配合することが好ましい。これより多く使用しても難燃性に与える効果は同じであり、逆にドリル加工性等の他の積層板特性が低下するおそれがある。

【0098】

また、その他に浸透剤、レベリング剤等種々の添加剤を適宜配合することが出来るが、本発明の効果を顕著なものとするためには、これらの使用はできるだけ避けた方が望ましく、使用する場合においても、組成物中5重量%以下の範囲であることが好ましい。

30

【0099】

以上詳述した本発明のエポキシ樹脂組成物は、既述の通り、電気積層板用途として極めて有用である。本発明のエポキシ樹脂組成物から積層板を製造する方法は特に制限されるものではないが、例えば有機溶媒（D）を用いない場合には、エポキシ樹脂組成物を構成する各成分からなる固形の組成物を加熱溶融させて、所定の樹脂量（好ましくは30～70重量%）となる割合で基材に含浸させ、また有機溶媒（D）を用いてワニスとして調製する場合はエポキシ樹脂組成物を構成する各成分を配合してワニスを調整し、これを所定の樹脂量（好ましくは30～70重量%）となる割合で基材に含浸してプリプレグとする。またこのプリプレグを用い、所定枚数、好ましくは1～10枚のプリプレグを加熱プレスして積層板が得られる。

40

【0100】

また金属張積層板を得る場合には、所定枚数、好ましくは1～10枚のプリプレグの一面又は両面に銅箔等の金属箔を配置し、加熱プレスして得る方法が挙げられる。

【0101】

また上記のような積層板や金属箔張積層板に対し、アディティブ法、サブトラクティブ法等により一面又は両面に導体配線を形成して、プリント配線板を得ることができる。

【0102】

ここで、プリプレグを得るための基材としては、特に限定されるものではなく、プリプレグ形成用途に使用可能な適宜のものを採用することができ、例えばガラス織布やガラス不

50

織布等の無機纖維の織布又は不織布、アラミド樹脂織布やアラミド樹脂不織布等の有機纖維の織布又は不織布などが挙げられる。

【0103】

また、積層板形成時の加熱加圧成形の際の条件としては、特に制限されないが、例えば温度条件として120～220℃の範囲、圧力条件として2～10MPaの範囲、時間条件として10～240分間が好ましく適用できる。

【0104】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の通り電気積層板用として極めて有用であるが、硬化剤との組み合わせによって、接着剤、注型、塗料等の各種用途に使用することもでき、例えば、銅箔に接着剤として塗布し、乾燥半硬化させてビルドアップ工法用にも適用できる。10

【0105】

即ち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐熱性を低下させることなく、非ハロゲン系の難燃性硬化物を得られることから、封止、積層、塗料などの用途特にガラスエポキシ積層板やIC封止材用に適し、さらに金属密着性に優れるのでレジストや塗料用途にも適する被覆用エポキシ樹脂組成物を提供することが出来る。

【0106】

【実施例】

次に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。20

【0107】

以下の合成例、実施例および比較例において「部」とは、特に示さない限り、全て重量基準である。

【0108】

また、下記合成例1乃至5のポリエスチル樹脂の数平均分子量、および実施例1乃至7、比較例1乃至3の物性は、以下の試験方法により測定したものである。

【0109】

(1) 数平均分子量の測定

各試料を固形分について10mg/mlとなる様にTHF溶液を調製し、各々インジェクション量100マイクロリットルにて、下記測定条件により測定した。30

・ GPC測定装置：昭和電工（株）製 SHODEX SYSTEM 11

・ カラム：SHODEX KF-800P、KF-805、KF-803及びKF-801（いずれも昭和電工（株）製）の4本直列移動相

・ THF流量：1ml/分

・ カラム温度：45℃

・ 検出器：RI

・ 換算：ポリスチレン

(2) 難燃性

UL94燃焼性試験法に基づき試験した。

【0110】

(3) 耐トラッキング性

各試料につき、UL-1410に基づき、基板表面上に電極を配置し、得られた滴定数-電圧曲線から50滴に対応する電圧を求めた。

【0111】

(4) 引き剥がし強さ

JIS C 6481に基づき試験した。

【0112】

(5) 耐熱性

各試料につき、銅張積層板25mm×25mmの試験片を280℃の半田浴に5～20分間（5分刻み）浮かべ、フクレの有無を試験して次のように評価した。

10

20

30

40

50

◎：全くなし、○：一部あり、△：大部あり、×：全部あり。

【0113】

(6) 耐湿性

各試料につき、120℃、2気圧の加圧水蒸気処理後、280℃の半田浴中に10秒間浸漬し、フクレの有無を試験して次のように評価した。

◎：全くなし、○：一部あり、△：大部あり、×：全部あり。

【0114】

<リン原子含有難燃性ポリエスチル樹脂(C)の合成>

〔合成例1〕

反応器に、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル273.6部、ジメチルテレフタル酸31.1部、エチレングリコール136.6部、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール104.0部、反応性リン含有化合物(s)(上記化学式(e)で示される反応性リン含有化合物(s))152.0部及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム0.1部を加え、常圧、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら200℃に昇温した。次に、4時間かけて反応温度を260℃にまで徐々に昇温しエスチル交換反応を終了させた後、無水トリメリット酸61.5部を添加し、250℃で徐々に減圧し250℃、0.5mmHg(66.7Pa)の条件下で30分間重縮合反応を行ない、酸価58.2、数平均分子量5100のリン原子含有難燃性ポリエスチル樹脂(C-1)を得た。

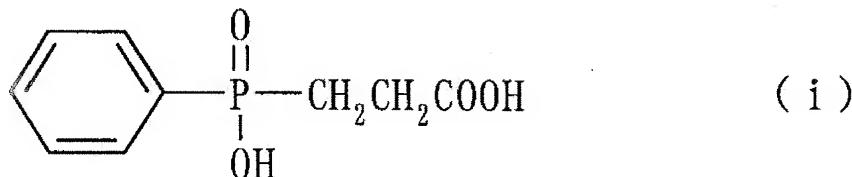
【0115】

〔合成例2〕

反応器に、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル273.6部、ジメチルテレフタル酸46.6部、エチレングリコール223.5部、トリメチロールプロパン53.7部、反応性リン含有化合物(s)(下記化学式(i)で示される反応性リン含有化合物(s))107.0部及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム0.1部を加え、常圧、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら200℃に昇温した。次に、4時間かけて反応温度を260℃にまで徐々に昇温しエスチル交換反応を終了させた後、無水トリメリット酸46.1部を添加し、250℃で徐々に減圧し250℃、0.5mmHg(66.7Pa)の条件下で30分間重縮合反応を行ない、酸価60.2、数平均分子量5900のリン原子含有難燃性ポリエスチル樹脂(C-1)を得た。

【0116】

〔化18〕



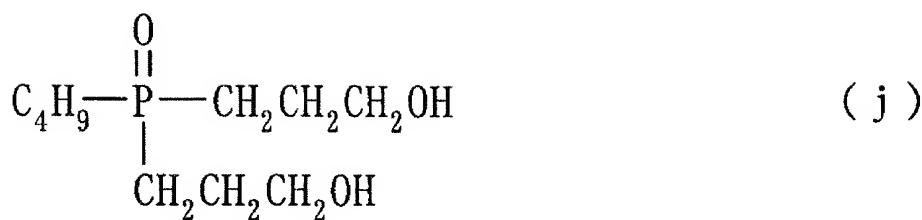
【0117】

〔合成例3〕

化学式(i)で表される反応性リン含有化合物(s)107.0部を下記一般式(j)で表される反応性リン含有化合物(s)111.0部に変更した他は合成例2と同様にして、酸価59.7、数平均分子量4600のリン原子含有難燃性ポリエスチル樹脂(C-1)を得た。

【0118】

〔化19〕



【0119】

〔合成例4〕

反応器に、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル273.6部、ジメチルテレフタル酸31.1部、エチレングリコール136.6部、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール104.0部、反応性リン含有化合物(s)（上記化学式(e)で示される反応性リン含有化合物(s)）152.0部及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム0.1部を加え、常圧、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら200°Cに昇温した。次に、4時間かけて反応温度を260°Cにまで徐々に昇温しエステル交換反応を終了させた後、無水トリメリット酸15.3部を添加し、250°Cで徐々に減圧し250°C、0.5mmHg(66.7Pa)の条件下で30分間重縮合反応を行ない、酸価9.7、数平均分子量5900のリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)を得た。

【0120】

〔合成例5〕

反応器に、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル273.6部、ジメチルテレフタル酸31.1部、エチレングリコール136.6部、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール104.0部、反応性リン含有化合物(s)（上記化学式(e)で示される反応性リン含有化合物(s)）152.0部及び触媒としてシュウ酸カリウム0.1部を加え、常圧、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら200°Cに昇温した。次に、4時間かけて反応温度を260°Cにまで徐々に昇温し、エステル交換反応を終了させた後、250°Cで徐々に減圧し250°C、0.5mmHg(66.7Pa)の条件下で50分間重縮合反応を行い、酸価0.8、数平均分子量6800のリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-2)を得た。

【0121】

〔実施例1〕

エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂「EPICLON-770」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量189g/eq）100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂「EPICLON 1051」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量470g/eq）70部、ノボラック型フェノール樹脂「PSM-4261」（群栄化学工業（株）製、水酸基当量106g/eq、軟化点80°C）63部、合成例1で得られたリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂(C-1)81部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3部を、メチルセロソルブ80部とメチルエチルケトン90部混合溶剤に溶解し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）を調製した。

【0122】

本樹脂ワニスを、基材であるガラスクロス（旭シュエーベル（株）製、7628タイプ、厚み0.18mm）に含浸し、170°Cで測定するプリプレグのゲルタイムが約120秒になるように170°C乾燥器で乾燥およびBーステージ化し、樹脂量45重量%のエポキシ樹脂プリプレグを作製した。

【0123】

得られたプリプレグを8枚積層すると共にその外側の両面に厚み18μmの銅箔を重ね合わせ、圧力3.9MPa(40kg/cm²)、温度170°C、加熱時間90分の条件で硬化させて板厚約1.6mmの積層板を作製した。

【0124】

10

20

30

40

50

得られた積層板について、上記測定条件で耐熱性（耐半田性）、耐湿性、引き剥がし強さを測定し、また得られた積層板から銅箔を溶解除去した後、上記測定条件で難燃性、耐トランシッキング性を測定した。その結果を表1に示す。

【実施例2】

エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂「EPICLON-770」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量189g/eq）100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂「EPICLON-1051」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量470g/eq）70部、ノボラック型フェノール樹脂「PSM-4261」（群栄化学工業（株）製、水酸基当量106g/eq、軟化点80°C）63部、合成例2で得られたリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C-1）78部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3部を、メチルセロソルブ80部とメチルエチルケトン90部混合溶剤に溶解し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）を調製した。本樹脂ワニスを使用し、実施例1と同様に積層板を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

10

【0125】

【実施例3】

エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂「EPICLON-770」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量189g/eq）100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂「EPICLON-1051」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量470g/eq）70部、ノボラック型フェノール樹脂「PSM-4261」（群栄化学工業（株）製、水酸基当量106g/eq、軟化点80°C）63部、合成例3で得られたリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C-1）79部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3部を、メチルセロソルブ80部とメチルエチルケトン90部混合溶剤に溶解し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）を調製した。本樹脂ワニスを使用し、実施例1と同様に積層板を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

20

【0126】

【実施例4】

エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂「EPICLON-770」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量189g/eq）100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂「EPICLON-1051」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量470g/eq）70部、ノボラック型フェノール樹脂「PSM-4261」（群栄化学工業（株）製、水酸基当量106g/eq、軟化点80°C）72部、合成例4で得られたリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C-1）85部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3部を、メチルセロソルブ80部とメチルエチルケトン90部混合溶剤に溶解し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）を調製した。本樹脂ワニスを使用し、実施例1と同様に積層板を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

30

【0127】

【実施例5】

エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂「EPICLON-770」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量189g/eq）100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂「EPICLON-1051」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量470g/eq）70部、ノボラック型フェノール樹脂「PSM-4261」（群栄化学工業（株）製、水酸基当量106g/eq、軟化点80°C）66部、合成例1で得られたリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C-1）54部、合成例4で得られたリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C-1）30部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3部を、メチルセロソルブ80部とメチルエチルケトン90部混合溶剤に溶解し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）を調製した。本樹脂ワニスを使用し、実施例1と同様に積層板を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

40

50

【0128】

〔実施例6〕

エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂「E I C L O N - 770」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量189g/eq）100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂「E P I C L O N 1051」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量470g/eq）70部、ノボラック型フェノール樹脂「P S M - 4261」（群栄化学工業（株）製、水酸基当量106g/eq、軟化点80°C）81部、合成例5で得られたリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C-2）85部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3部を、メチルセロソルブ80部とメチルエチルケトン90部混合溶剤に溶解し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）を調製した。本樹脂ワニスを使用し、実施例1と同様に積層板を作製し、評価した。この結果を表1に示す。

10

【0129】

〔実施例7〕

エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂「E I C L O N - 770」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量189g/eq）100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂「E P I C L O N 1051」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量470g/eq）70部、ノボラック型フェノール樹脂「P S M - 4261」（群栄化学工業（株）製、水酸基当量106g/eq、軟化点80°C）63部、合成例1で得られたリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂（C-1）81部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3部を、メチルセロソルブ100部とメチルエチルケトン110部混合溶剤に溶解し、更に無機系充填材として水酸化アルミニウム粉末（住友化学工業（株）製）160部を添加して分散し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）を調製した。本樹脂ワニスを使用し、実施例1と同様に積層板を作製し、評価した。この結果を表1に示す。

20

【0130】

〔比較例1〕

エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂「E P I C L O N - 770」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量189g/eq）100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂「E P I C L O N 1051」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量470g/eq）70部、ノボラック型フェノール樹脂「P S M - 4261」（群栄化学工業（株）製、水酸基当量106g/eq、軟化点80°C）72部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3部を、メチルセロソルブ60部とメチルエチルケトン70部混合溶剤に溶解し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）を調製した。本樹脂ワニスを使用し、実施例1と同様に積層板を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

30

【0131】

〔比較例2〕

エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂「E P I C L O N - 770」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量189g/eq）100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂「E P I C L O N 1051」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量470g/eq）70部、ノボラック型フェノール樹脂「P S M - 4261」（群栄化学工業（株）製、水酸基当量106g/eq、軟化点80°C）72部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3部、難燃剤としてリン酸エステル系「P X - 200」（大八化学工業（株）製）80部を、メチルセロソルブ80部とメチルエチルケトン90部混合溶剤に溶解し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）を調製した。本樹脂ワニスを使用し、実施例1と同様に積層板を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

40

【0132】

〔比較例3〕

50

エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂「EPICLON-770」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量189g/eq）100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂「EPICLON-1051」（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量470g/eq）70部、ノボラック型フェノール樹脂「PSM-4261」（群栄化学工業（株）製、水酸基当量106g/eq、軟化点80°C）72部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3部を、メチルセロソルブ80部とメチルエチルケトン90部混合溶剤に溶解し、本溶液に無機系充填材として水酸化アルミニウム粉末（住友化学工業（株）製）280部を添加して分散し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂ワニス）を調製した。本樹脂ワニスを使用し、実施例1と同様に積層板を作製し、評価した。その結果を表1に示す。

10

【0133】

【表1】

		実施例							比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
	V-0	V-2	V-0	V-0							
難燃性[UL94]	600	600	600	600	600	600	600	600	600	200	500
耐トラッキング性(V)	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.47	1.47
引き剥がし強さ (kN/m)	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5分間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
10分間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
15分間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
20分間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○

【0 1 3 4】

【発明の効果】

以上の説明及び表1から明らかなように、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた積層板は、ノンハロゲンで有毒ガス発生がなく、難燃性、耐熱性、耐湿性、耐トラッキング性等に優れたもので電子機器等に好適なものである。

【0 1 3 5】

すなわち請求項1に係る難燃性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A)および硬化剤(B)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、リン原子含有難燃性ポリエステル

10

20

30

40

50

樹脂 (C) を含有するため、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) を含有させることでノンハロゲンで難燃化を達成することができて燃焼の際に有毒ガスの発生がなく、且つ成形品に優れ、更にこのエポキシ樹脂組成物の硬化物に耐熱性、耐水性および耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等にも優れたものとすることができるものである。

【0136】

また請求項2の発明は、請求項1において、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) として、反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C-1) を、硬化剤 (B) の一部又は全部として含有するため、このエポキシ樹脂組成物の硬化物に更に優れた耐熱性、耐水性及び耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等も更に優れたものとすることができるものである。

10

【0137】

また請求項3の発明は、請求項1又は2において、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) として、反応基を有さないリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C-2) を含有するため、このエポキシ樹脂組成物の硬化物に更に優れた耐熱性、耐水性及び耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等も更に優れたものとすることができるものである。

【0138】

また請求項4の発明は、請求項2又は3において、反応基を有するリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C-1) が、ジカルボン酸成分 (p) と、グリコール成分 (q) と、反応性付与成分 (t) と、反応性リン含有化合物 (s) とを、反応性付与成分 (t) の割合がジカルボン酸成分 (p) と反応性付与成分 (t) の合計中で1～60モル%となるように縮合反応又は重縮合反応させたものであるため、このエポキシ樹脂組成物の硬化物に更に優れた耐熱性、耐水性および耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等も更に優れたものとすることができるものである。

20

【0139】

また請求項5の発明は、請求項3又は4において、反応基を有さないリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C-2) が、ジカルボン酸成分 (p) と、グリコール成分 (q) と、反応性リン含有化合物 (s) とを縮合反応又は重縮合反応させたものであるため、このエポキシ樹脂組成物の硬化物に更に優れた耐熱性、耐水性および耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等も更に優れたものとすることができるものである。

30

【0140】

また請求項6の発明は、請求項4又は5において、反応性付与成分 (t) が、三塩基酸無水物と四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方を含むものであるため、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂中にカルボキシル基を有効に残存させ、優れた反応性を付与することができるものである。

30

【0141】

また請求項7の発明は、請求項4乃至6のいずれかにおいて、反応性付与成分 (t) が、三塩基酸無水物である無水トリメリット酸及び四塩基酸無水物である無水ピロメリット酸のうちの少なくとも一方を含むものであるため、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂中にカルボキシル基を有効に残存させ、優れた反応性を付与することができるものである。

40

【0142】

また請求項8の発明は、請求項4乃至7のいずれかにおいて、反応性リン含有化合物 (s) が、カルボキシル基及びヒドロキシル基から選ばれる少なくとも1種のエステル形成性官能基を有するため、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) の製造工程において良好な反応性が得られ、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂を効率よく得ることができるものである。

【0143】

また請求項9の発明は、請求項4乃至8のいずれかにおいて、反応性リン含有化合物 (s)

50

) が、上記一般式 (I) 、(II) 及び (III) で表される化合物の群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物であるため、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) の調製時の反応性が良好でリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) の製造効率が向上し、また特に優れた難燃効果が得られるものである。

【0144】

また請求項 10 の発明は、請求項 1 乃至 9 のいずれかにおいて、硬化剤 (B) の一部又は全部としてノボラック樹脂を含有するため、硬化物の架橋密度が高まり、Tg (ガラス転移点) や耐熱性、半田耐熱性などが向上し、特に積層板用途としての性能が向上するものである。

【0145】

また請求項 11 の発明は、請求項 1 乃至 10 のいずれかにおいて、エポキシ樹脂 (A) のエポキシ当量が、150～1000 g/eq であるため、硬化物の架橋密度が高まり、Tg (ガラス転移点) や耐熱性、半田耐熱性などが向上し、特に積層板用途としての性能が向上するものである。

【0146】

また請求項 12 の発明は、請求項 1 乃至 11 のいずれかにおいて、エポキシ樹脂 (A) が、その分子構造内にハロゲン原子を含まないものののみからなるため、組成物をノンハロゲン化して燃焼の際の有毒ガスの発生を抑制することができるものである。

【0147】

請求項 13 に係るプリプレグは、請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を基材に含浸させて成るため、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) を含有させることでノンハロゲンで難燃化を達成することができて燃焼の際に有毒ガスの発生がなく、且つ成形品に優れ、更にこのプリプレグを成形した成形品に耐熱性、耐水性および耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等にも優れたものとすることができるものである。

【0148】

請求項 14 に係る積層板は、請求項 13 に記載のプリプレグを成形するため、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) を含有させることでノンハロゲンで難燃化を達成することができて燃焼の際に有毒ガスの発生がなく、且つ成形品に優れ、更にこの積層板に耐熱性、耐水性および耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等にも優れたものとすることができるものである。

【0149】

また請求項 15 の発明は、請求項 14 において、一面又は両面に金属箔を積層成形して成るため、リン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) を含有させることでノンハロゲンで難燃化を達成することができて燃焼の際に有毒ガスの発生がなく、且つ成形品に優れ、更にこの積層板に耐熱性、耐水性および耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等にも優れたものとすることができるものである。

【0150】

請求項 16 に係るプリント配線板は、請求項 14 又は 15 に記載の積層板の一面又は両面に導体配線を形成して成るため、絶縁層中にリン原子含有難燃性ポリエステル樹脂 (C) を含有させることでノンハロゲンで難燃化を達成することができて燃焼の際に有毒ガスの発生がなく、且つ成形品に優れ、更にこのプリント配線板に耐熱性、耐水性および耐薬品性を付与すると共に難燃性、耐半田性、耐湿性、耐トラッキング性等にも優れたものとすることができるものである。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 J 5/24

C 0 8 J 5/24

C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 67/02

H 0 5 K 1/03

H 0 5 K 1/03 6 1 0 L

H 0 5 K 1/03 6 1 0 S

(72) 発明者 池上 幸一

京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地

互応化学工業株式会社内

F ターム (参考) 4F072 AA04 AA07 AB09 AB27 AD23 AE02 AG03 AH02 AH22 AK05

AL13

4F100 AB01B AB31B AK41A AL05A AT00A BA02 CA02A CA08A DG15A EJ82A

GB43 JJ07

4J002 CD001 CF152 FD146 GF00 GQ00

4J029 AE17 BA03 BA08 BA09 BA10 BB11A BB13A BD03A BD03C BH03

CA03 CA04 CA05 CA06 CA09 CB05A CB06A CC05A CH02 CH03

DB02 DC05 DC09 FC12 HA01 HB01

4J036 AA01 AD01 AD03 AD08 AD09 DA01 DA05 DB15 DC02 DD07

JA08 JA11

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-161805

(43)Date of publication of application : 10.06.2004

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
B32B 15/08
B32B 27/18
C08G 59/40
C08G 63/692
C08J 5/24
C08L 67/02
H05K 1/03

(21)Application number : 2002-326014

(71)Applicant : GOO CHEMICAL CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.2002

(72)Inventor : MAEDA KOJI
HASHIMOTO SOICHI
IKEGAMI KOICHI

(54) FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION, AND PREPREG, LAMINATE, COPPER-CLAD LAMINATE AND PRINTED CIRCUIT BOARD CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant epoxy resin composition which does not contain a halogen as a means for flame retardation, does not produce a poisonous gas when burnt, imparts excellent heat resistance, water resistance and chemical resistance to molded articles, and can form molded articles having excellent flame retardancy, soldering resistance, moisture resistance, tracking resistance, and the like.

SOLUTION: The epoxy resin composition containing an epoxy resin (A) and a curing agent (B) as essential components is characterized by containing a phosphorus atom-containing polyester resin (C).

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A fire-resistant epoxy resin composition which contains phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) in an epoxy resin composition which uses an epoxy resin (A) and a hardening agent (B) as an essential ingredient, and is characterized by things.

[Claim 2]

The fire-resistant epoxy resin composition according to claim 1 which uses all, contains and is characterized for phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which has a reaction group by some hardening agents (B) as phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C).

[Claim 3]

The fire-resistant epoxy resin composition according to claim 1 or 2 which contains phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-2) which does not have a reaction group as phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), and is characterized by things.

[Claim 4]

Phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which it has a reaction group A dicarboxylic acid component (p), A glycol component (q), a reactant grant ingredient (t), and the reactant Lynn content compound (s), The fire-resistant epoxy resin composition according to claim 2 or 3 being a condensation reaction or a thing which carries out a polycondensation reaction and changes so that a rate of a reactant grant ingredient (t) may be 1 – 60-mol % in the sum total of a dicarboxylic acid component (p) and a reactant grant ingredient (t).

[Claim 5]

Phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-2) which it does not have a reaction group A dicarboxylic acid component (p), The fire-resistant epoxy resin composition according to claim 3 or 4 being [a glycol component (q) and] a condensation reaction or a thing which carries out a polycondensation reaction and changes about the reactant Lynn content compound (s).

[Claim 6]

The fire-resistant epoxy resin composition according to claim 4 or 5, wherein a reactant grant ingredient (t) is a thing containing at least one of a tribasic acid anhydride and the tetrabasic acid anhydrides.

[Claim 7]

The fire-resistant epoxy resin composition according to any one of claims 4 to 6, wherein a reactant grant ingredient (t) is a thing containing at least one side of the pyromellitic dianhydride which is trimellitic anhydride and a tetrabasic acid anhydride which are tribasic acid anhydrides.

[Claim 8]

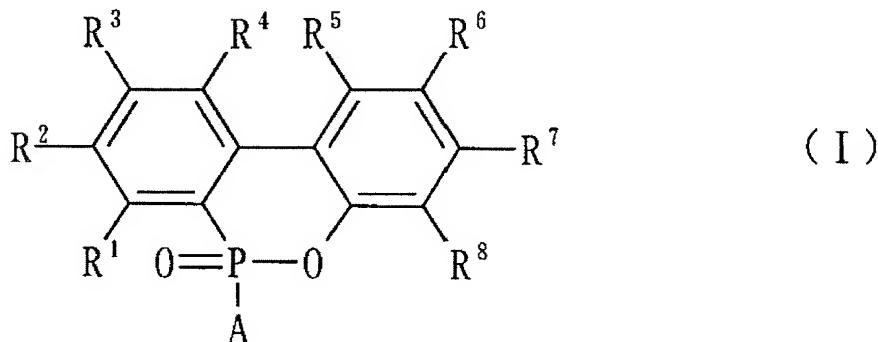
The fire-resistant epoxy resin composition according to any one of claims 4 to 7 in which the reactant Lynn content compound (s) is characterized by having at least one sort of ester plasticity functional groups chosen from a carboxyl group and hydroxyl.

[Claim 9]

The fire-resistant epoxy resin composition according to any one of claims 4 to 8, wherein the

reactant Lynn content compounds (s) are at least one sort of compounds chosen from a group of a compound expressed with following general formula (I), (II), and (III).

[Formula 1]



(Among a formula, R¹ – R⁸ show a hydrogen atom or an organic group, respectively, may be the same respectively or may differ.) A shows a hydrogen atom or an organic group, may be the same as that of R¹ – R⁸, or may differ. However, at least one of R¹ – R⁸, and A has an ester plasticity functional group.

[Formula 2]



(Among a formula, R⁹ and R¹⁰ show a hydrogen atom or an organic group, respectively, may be the same respectively or may differ.) However, either [at least] R⁹ or R¹⁰ has an ester plasticity functional group.

[Formula 3]



(Among a formula, R¹¹ – R¹³ show a hydrogen atom or an organic group, respectively, may be the same respectively or may differ.) However, even if there are little R¹¹ – R¹³, either has an ester plasticity functional group.

[Claim 10]

The fire-resistant epoxy resin composition according to any one of claims 1 to 9 using all and containing [some hardening agents (B) or] novolak resin.

[Claim 11]

The fire-resistant epoxy resin composition according to any one of claims 1 to 10, wherein a weight per epoxy equivalent of an epoxy resin (A) is 150 – 1000 g/eq.

[Claim 12]

The fire-resistant epoxy resin composition according to any one of claims 1 to 11, wherein an epoxy resin (A) consists only of what does not contain a halogen atom in the molecular structure.

[Claim 13]

Prepreg impregnating a substrate with the fire-resistant epoxy resin composition according to any one of claims 1 to 12, and changing.

[Claim 14]

A laminate sheet which fabricates the prepreg according to claim 13 and is characterized by things.

[Claim 15]

The laminate sheet according to claim 14 which carries out laminate molding of the metallic foil to the whole surface or both sides, and is characterized by things.

[Claim 16]

A printed wired board which forms a conductor wire in the whole surface or both sides of the laminate sheet according to claim 14 or 15, and is characterized by things.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the fire-resistant epoxy resin composition which can enable halogen free-ization and the prepreg formed with this epoxy resin composition, a laminate sheet, and a printed wired board.

[0002]**[Description of the Prior Art]**

Conventionally, the epoxy resin is broadly used focusing on electric electronic industry material parts from the performance which was excellent in heat resistance, adhesion, an electrical property (electric insulation), etc.

[0003]

In the electric laminate sheet use represented among these electrical-and-electric-equipment electronic industry material parts by the glass epoxy laminate sheet for electric printed wired boards, high fire retardancy (it is V-0 by UL-94 burning test) is searched for, and the compound which usually contained halogens, such as brominated epoxy resin, is used. For example, in the epoxy resin laminated sheet for electric printed circuits, the epoxy resin which generally used brominated epoxy resin as the main raw material component, and epoxy resin hardeners, such as dicyanodiamide and a phenolic compound, are blended, and it is used (refer to patent documents 1 thru/or 3).

[0004]

However, use of such a halogen atom content compound, Are one factor of the environmental problem represented by dioxin in recent years, and also. From the adverse effect to the electric long term reliability by the halogen dissociation under hot environments, etc., the amount-used reduction of a halogen system compound and development of the fire retardant which uses other compounds for which a halogen system compound can be substituted, or other fire-resistant formulas are called for strongly.

[0005]

The art of making a phosphoric ester system compound etc. into fire retardant, and using together or substituting for them, for example as art replaced with the fire-resistant formula with such a halogen system compound is examined variously (refer to patent documents 4).

[0006]

However, in order to secure high fire retardancy (it is V-0 level for example, by UL-94 burning test) with the art which uses a phosphoric ester system compound as fire retardant. A considerable quantity of these fire retardant needed to be added, therefore there was a serious fault of being accompanied by the chemical-resistant fall to the heat resistance, the water resisting property, acid, or alkali which is the important characteristic of mold goods.

[0007]**[Patent documents 1]**

JP,5-9394,A

[Patent documents 2]

JP,9-125037,A

[Patent documents 3]

JP,9-283876,A

[Patent documents 4]

JP,10-193516,A

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In light of the above-mentioned circumstances, this invention does not have generating of poisonous gas as the technique of flameproofing in the case of combustion with non halogen, Give heat resistance, a water resisting property, and chemical resistance excellent in mold goods, and And fire retardancy, It aims at providing the fire-resistant epoxy resin composition which can form mold goods excellent in solder-proof nature, moisture resistance, tracking resistance, etc. and the prepreg formed with this fire-resistant epoxy resin composition, a laminate sheet, and a printed wired board.

[0009]

[Means for Solving the Problem]

In an epoxy resin composition which uses an epoxy resin (A) and a hardening agent (B) as an essential ingredient, a fire-resistant epoxy resin composition concerning claim 1 contains phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C).

[0010]

An invention of claim 2 is characterized for phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which has a reaction group by some hardening agents (B) or using all and containing as phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) in claim 1.

[0011]

An invention of claim 3 contains phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-2) which does not have a reaction group as phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) in claim 1 or 2.

[0012]

In claim 2 or 3, phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which has a reaction group an invention of claim 4 A dicarboxylic acid component (p), A glycol component (q), a reactant grant ingredient (t), and the reactant Lynn content compound (s), It is characterized by being a condensation reaction or a thing which carries out a polycondensation reaction and changes so that a rate of a reactant grant ingredient (t) may be 1 – 60-mol % in the sum total of a dicarboxylic acid component (p) and a reactant grant ingredient (t).

[0013]

In claim 3 or 4, phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-2) which does not have a reaction group an invention of claim 5 A dicarboxylic acid component (p), It is characterized by a glycol component (q) and being a condensation reaction or a thing which carries out a polycondensation reaction and changes about the reactant Lynn content compound (s).

[0014]

An invention of claim 6 is characterized by a reactant grant ingredient (t) being a thing containing at least one of a tribasic acid anhydride and the tetrabasic acid anhydrides in claim 4 or 5.

[0015]

An invention of claim 7 is characterized by a reactant grant ingredient (t) being a thing containing at least one side of the pyromellitic dianhydride which is trimellitic anhydride and a tetrabasic acid anhydride which are tribasic acid anhydrides in either of claims 4 thru/or 6.

[0016]

An invention of claim 8 has at least one sort of ester plasticity functional groups as which the reactant Lynn content compound (s) is chosen from a carboxyl group and hydroxyl in either of claims 4 thru/or 7.

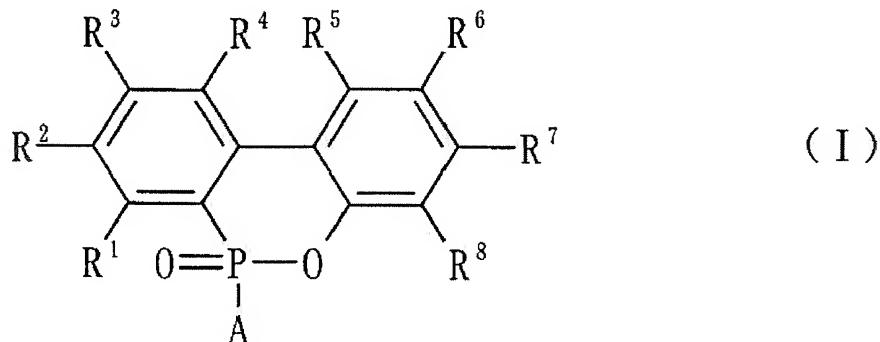
[0017]

An invention of claim 9 is characterized by the reactant Lynn content compounds (s) being at

least one sort of compounds chosen from a group of a compound expressed with following general formula (I), (II), and (III) in either of claims 4 thru/or 8.

[0018]

[Formula 4]



[0019]

(Among a formula, R¹ – R⁸ show a hydrogen atom or an organic group, respectively, may be the same respectively or may differ.) A shows a hydrogen atom or an organic group, may be the same as that of R¹ – R⁸, or may differ. However, at least one of R¹ – R⁸, and A has an ester plasticity functional group.

[0020]

[Formula 5]



[0021]

(Among a formula, R⁹ and R¹⁰ show a hydrogen atom or an organic group, respectively, may be the same respectively or may differ.) However, either [at least] R⁹ or R¹⁰ has an ester plasticity functional group.

[0022]

[Formula 6]



[0023]

(Among a formula, R¹¹ – R¹³ show a hydrogen atom or an organic group, respectively, may be the same respectively or may differ.) However, even if there are little R¹¹ – R¹³, either has an ester plasticity functional group.

The invention of claim 10 is characterized by some hardening agents (B) or using all and

containing novolak resin in either of claims 1 thru/or 9.

[0024]

The invention of claim 11 is characterized by the weight per epoxy equivalents of an epoxy resin (A) being 150 – 1000g / eq in either of claims 1 thru/or 10.

[0025]

In an invention of claim 12, in either of claims 1 thru/or 11, an epoxy resin (A) does not contain a halogen atom in the molecular structure.

[0026]

Prepreg concerning claim 13 impregnates a substrate with the fire-resistant epoxy resin composition according to any one of claims 1 to 12, and changes.

[0027]

A laminate sheet concerning claim 14 fabricates the prepreg according to claim 13.

[0028]

An invention of claim 15 carries out laminate molding of the metallic foil to the whole surface or both sides in claim 14.

[0029]

A printed wired board concerning claim 16 forms a conductor wire in the whole surface or both sides of the laminate sheet according to claim 14 or 15.

[0030]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, an embodiment of the invention is explained in full detail.

[0031]

In the epoxy resin composition which uses an epoxy resin (A) and a hardening agent (B) as an essential ingredient, the fire-resistant epoxy resin composition concerning this invention is obtained by making phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) contain. In preparing the epoxy resin composition concerning this invention, the substance containing halogen prepares the fire-resistant epoxy resin composition of non halogen as what is not used.

[0032]

Although the epoxy resin (A) in particular used by this invention is not limited, For example, a bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, 2, 2, 6, a 6'-tetramethyl bisphenol A type epoxy resin, A bisphenol smooth S form epoxy resin, a bisphenol A D type epoxy resin, Bisphenol-type-epoxy-resin; 1,6-diglycidyl oxynaphthalene type epoxy resins, such as a tetramethyl bisphenol A type epoxy resin and bis-beta-trifluoromethyl diglycidyl bisphenol A, 1-(2,7-diglycidyl oxynaphthyl)-1-(2-glycidyloxy naphthyl) methane, Naphthalene system epoxy resins, such as 1,1-bis(2,7-diglycidyl oxynaphthyl)methane and 1,1-bis(2,7-diglycidyl oxynaphthyl)-1-phenyl-methane; A biphenol type epoxy resin, 2 organic-functions type epoxy resin of others, such as bisphenol hexafluoroacetone diglycidyl ether and REZORUSHI no diglycidyl ether; Phenol novolak type epoxy resin, polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac, bisphenol A novolak type epoxy resin, Novolak type epoxy resin, such as bisphenol A D novolak type epoxy resin; Said bisphenol type epoxy resin, The cyclic aliphatic series epoxy resin represented by the epoxidation thing of the polyaddition object of the epoxy resin; dicyclopentadiene and phenol to which copolymerization of the novolak type epoxy resin was carried out via the bisphenol; Phthalic acid diglycidyl ester, Tetrahydrophthalic acid diglycidyl ester, diglycidyl hexahydrophthalate, Diglycidyl p-oxybenzoic acid, dimer acid glycidyl ester, Glycidyl ester typed epoxy resin, such as triglycidyl ester; Tetraglycidyl ether aminodiphenylmethane, Glycidyl amine type epoxy resin, such as triglycidyl p-aminophenol and tetraglycidyl ether m-xylylene diamine; A hydantoin type epoxy resin, Heterocyclic epoxy resins, such as triglycidyl isocyanurate; In addition to this, fluoroglycinol triglycidyl ether, trihydroxy biphenyl triglycidyl ether, trihydroxy phenylmethane triglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, 2-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-2-[4-[1,1-screw [4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl] ethyl] phenyl] propane, 1,3-screw [4-[1-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-1-[4-[1-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethyl] phenoxy]-2-propanol, Epoxy resins, such as tetra hydroxyphenyl ethane tetraglycidyl ether, tetraglycidyl ether benzophenone, screw resorcinol tetraglycidyl ether, and tetra glycidoxyl biphenyl, etc. are mentioned.

[0033]

The above-mentioned epoxy resin may be used alone, respectively, and may use two or more sorts together. The epoxy resin which denaturalized the above epoxy resins may be used together.

[0034]

Also in these epoxy resins, the thing of 150 – 1000 g/eq has a preferred weight per epoxy equivalent. That is, in a weight per epoxy equivalent, the crosslinking density of a hardened material increases in the field of 1000 or less g/eq, Tg (glass transition point), heat resistance, solder heat resistance, etc. improve, and the performance as a laminate sheet improves.

[0035]

It is preferred from the ability of high Tg, a high water resisting property, and solder-proof nature to be given to mold goods some above-mentioned epoxy resins or to use all and to use novolak type epoxy resin. Thus, as for especially the content, when using novolak type epoxy resin, 20 % of the weight or more is preferred to the epoxy resin (A) whole quantity. If there is less novolak-type-epoxy-resin content than it, it will become difficult to make the above mold goods fully reveal grant of high Tg, a high water resisting property, and solder-proof nature.

[0036]

In this invention, epoxy system reactive diluent, such as cyclohexene oxide, tricyclo decene oxide, and cyclopentene oxide, may be used together with the above-mentioned epoxy resin (A).

[0037]

It is possible to apply the hardening agent usually used as an object for epoxy resins as a hardening agent (B), For example, novolak resin; Dicyandiamide, imidazole, a BF_3 -amine complex,

Latency amine system hardening agents, such as a guanidine derivative; A meta-phenylenediamine, The hardening agent containing nitrogen atoms, such as aromatic amine; cyclo phosphazene oligomer, such as diaminodiphenylmethane and diaminodiphenyl sulfone; Polyamide resin, Acid anhydride system hardening agents, such as a maleic anhydride, phthalic anhydride, anhydrous hexahydrophthalic acid, and pyromellitic dianhydride, etc. can be used. Although the phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which has a reaction group especially among the phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) mentioned later can also be blended as a hardening agent (B), it mentions later in detail. Such a hardening agent (B) can be used by a kind independent, or can use two or more sorts together.

[0038]

Especially as a hardening agent (B), the thing [using all / or / and using novolak resin] is also preferred. For example, when all phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) blended into a constituent is phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-2) which does not have a reaction group, novolak resin is used as some or all of a hardening agent (B), When the phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which has a reaction group as a hardening agent (B) is blended into a constituent, novolak resin can be used together as a hardening agent.

[0039]

Especially as such novolak resin, although not restricted, Phenol, cresol, a xlenol, ethylphenol, n-propylphenol, Isopropyl phenols, n-butylphenol, isobutylphenol, Tertiarybutyl phenol, secondary butylphenol, and n-hexylphenol, n-octylphenol, n-nonyl phenol, n-dodecylphenol, The novolak resin which constructed the bridge with formalin in phenols, such as isoamyl phenol, isoocetylphenol, a tert aminophenol, tert octylphenol, and bisphenol A, is mentioned. The phenol novolak resin which constructed the bridge with formalin in phenol from the point of excelling in heat resistance also especially in these, or the cresol novolak resin which constructed the bridge with formalin in cresol is preferred.

[0040]

As for this novolak resin, it is preferred that they are 50–150 ** of softening temperatures from a point of balance with heat resistance and the impregnating ability to the cross state substrate in an electric laminate sheet use.

[0041]

According to the ingredient which constitutes a constituent, the loadings of the hardening agent (B) in a constituent, Although it is suitably set up in consideration of the moldability of prepreg, the moldability at the time of the cure molding of prepreg, etc. and is not especially restricted, In order to obtain the epoxy resin composition excellent in fire retardancy, heat resistance, solder-proof nature, moisture resistance, especially tracking resistance, etc., it blends so that the equivalent ratio on the stoichiometry over the whole epoxy resins (A) in a constituent may serve as the range of 0.6-1.4 preferably.

[0042]

The epoxy resin composition in this invention can also be made to contain a hardening accelerator if needed. Although each thing of publicly known common use can use it as this hardening accelerator, for example, tertiary amine, such as benzylidimethylamine, imidazole, organic acid metal salt, Lewis acid, amine complex salt, etc. are mentioned, and it uses by a kind independent, and also two or more sorts can also be used together. According to the ingredient which constitutes a constituent, the loadings of the hardening accelerator in a constituent, Although it is suitably set up in consideration of the moldability of prepreg, the moldability at the time of the cure molding of prepreg, etc. and is not especially restricted, it is preferred to blend so that it may become 0.001 to 10% of the weight of a range to the whole quantity of an epoxy resin (A).

[0043]

As phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), A dicarboxylic acid component (p), a glycol component (q), and the phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-2) that are obtained by a condensation reaction or carrying out a polycondensation reaction in the reactant Lynn content compound (s) and that does not have a reaction group can be used. . In addition to each of above-mentioned ingredients, obtain a reactant grant ingredient (t) a condensation reaction or by carrying out a polycondensation reaction. The phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which has a reaction group can also be used, and phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) can be used as a hardening agent (B) as mentioned above in this case.

[0044]

As the above-mentioned dicarboxylic acid component (p), dicarboxylic acid, such as aromatic dicarboxylic acid and aliphatic dicarboxylic acid, can be mentioned, for example. As aromatic dicarboxylic acid, for example Terephthalic acid, isophthalic acid, Phthalic acid, diphenic acid, naphthalic acid, 1, 2-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 4-naphthalene-dicarboxylic-acid, 1, and 5-naphthalene dicarboxylic acid and 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, etc., 5-sulfoisophthalate, 2-sulfoisophthalate, 4-sulfoisophthalate, Alkali metal salt, such as sulfoterephthalic acid and 4-sulfonaphthalene-2,6-dicarboxylic acid, can be mentioned, As aliphatic dicarboxylic acid, for example, a straight chain, branching, and alicyclic oxalic acid, Malonic acid, succinic acid, maleic acid, itaconic acid, a glutaric acid, adipic acid, Pimelic acid, a 2,2-dimethyl glutaric acid, suberic acid, azelaic acid, sebamic acid, dodecanedioic acid, 1,3-cyclopentane dicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, diglycolic acid, thiodipropionic acid, etc. can be mentioned.

[0045]

To a dicarboxylic acid component (p), like the anhydride, ester, acid chloride, and a halogenide besides the above dicarboxylic acid, What (ester plasticity derivative of dicarboxylic acid) reacts to the glycol component (q) which is a derivative of dicarboxylic acid and is mentioned later, and forms ester is included.

[0046]

Aliphatic dicarboxylic acid, such as aromatic dicarboxylic acid, such as terephthalic acid, isophthalic acid, and 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, and succinic acid, adipic acid, sebamic acid, and dodecanedioic acid, is preferred from points, such as the ease of a reaction, the weatherability of the resin obtained, and endurance, also in these. It is optimal to use aromatic dicarboxylic acid as the main ingredients, using especially aromatic dicarboxylic acid.

[0047]

As a glycol component (q) used for manufacture of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), For example, ethylene glycol and a diethylene glycol, triethylene glycol,

Tetraethylene glycol, pentaethylene glycol, hexaethylene glycol, Polyethylene glycols, such as heptaethylene glycol and octaethylene glycol, And propylene glycol and dipropylene glycol, tripropylene glycol, Polypropylene glycols, such as tetrapropylene glycol, and 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pantanediol, 1,6-hexanediol, 2,2-dimethyl- 1,3-propanediol, 2-ethyl-2-butyl-1,3-propanediol, 2-ethyl-2-isobutyl-1,3-propanediol, 2, 2, 4-trimethyl 1,6-hexanediol, 1, 2-cyclohexane dimethanol, 1,3-cyclohexane dimethanol, 1,4-cyclohexane dimethanol, 2,2,4,4-tetramethyl 1,3-cyclobutanediol, 4,4'-dihydroxy biphenol, 4,4'-methylenediphenol, 4,4'-isopropylidenediphenol, 1,5-dihydroxynaphthalene, 2,5-dihydroxynaphthalene, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A), the bisphenol S, etc. can be mentioned.

[0048]

What (ester plasticity derivative of glycol) is a derivative of glycol, reacts to said dicarboxylic acid component (p), and forms ester like the diacetate compound corresponding to such glycols besides the above glucohol is included in a glycol component (q).

[0049]

These glycol components (q) can be used by an one-sort independent, or can use two or more sorts together. Also especially in these, butanediol, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, and 1,4-butanediol. And hexandiol and 1,4-cyclohexane dimethanol, neopentyl glycol, bisphenol A, etc., such as 1,6-hexanediol, are preferred from points, such as the ease of a reaction, and the endurance of the resin obtained.

[0050]

As a reactant grant ingredient (t), the polyvalent carboxylic acid component more than trivalent [of a tribasic acid anhydride, a tetrabasic acid anhydride, etc.], etc. are mentioned, for example. When reactivity is given here to phosphorus atom content fire retardancy polyester resin of this invention using a tribasic acid anhydride, a tetrabasic acid anhydride, etc. which are the polyvalent carboxylic acid components more than tervalence, At the time of preparation of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin by the condensation reaction or a polycondensation reaction, a reaction can be terminated in the state where the carboxyl group resulting from polyvalent carboxylic acid was made to remain in a skeleton, and this residual carboxyl group can be used as a reaction group.

[0051]

As a polyvalent carboxylic acid component more than tervalence, for example Hemimellitic acid, trimellitic acid, TORIMEJIN acid, mellophanic acid, pyromellitic acid, benzene carboxylic acid, Mellitic acid, cyclopropane 1,2,3-tricarboxylic acid, cyclopentane 1,2,3,4-tetracarboxylic acid, Polyvalent carboxylic acid, such as ethanetetracarboxylic acid and-3-(5-dioxo tetrahydro 3-furanyl) methyl-3-cyclohexene 1,2-dicarboxylic acid, is mentioned, What (ester plasticity derivative of polyvalent carboxylic acid) is a derivative of polyvalent carboxylic acid, reacts to a glycol component (q) and forms ester like these anhydrides, ester, acid chloride, and a halogenide is contained. Especially in order to prevent three-dimensional bridge construction of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) as much as possible and to make a carboxyl group remain effectively after a polycondensation reaction, it is preferred to use trimellitic anhydride and pyromellitic dianhydride also in these.

[0052]

The reactant grant ingredient (t) can use two or more sorts together from the inside of the polyvalent carboxylic acid component more than trivalent [above], using only one sort.

[0053]

The amount of the reactant grant ingredient (t) used in the total quantity of the above-mentioned dicarboxylic acid component (p) and a reactant grant ingredient (t), 1-60-mol the thing to consider as % is preferred, and sufficient degree of polymerization can be acquired under the polymerization conditions which can eliminate the unnecessary crosslinking reaction in a manufacturing process in this case, and sufficient reaction group for phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) can be given.

[0054]

The reactant Lynn content compound (s) The above-mentioned dicarboxylic acid component (p),

a glycol component (q), It is preferred to use the thing of the reactant grant ingredients (t) which it reacts to either at least, and the thing in which condensation or a polycondensation is possible is used, and specifically has an ester plasticity functional group in the molecule.

[0055]

The above-mentioned ester plasticity functional group is what means the functional group which reacts to other carboxyl groups or hydroxyl, and forms an ester bond, A carboxyl group, and a carboxyl group besides hydroxyl Anhydride-izing, They are esterification, the formation of acid chloride, and a thing halogenated and derived, What [reacts to other hydroxyls and forms an ester bond] (ester plasticity derivation group of a carboxyl group), Hydroxyl is acetate-ized, it is derived and what reacts to other carboxyl groups and forms an ester bond (ester plasticity derivation group of hydroxyl) is contained.

[0056]

When especially an ester plasticity functional group is a carboxyl group or hydroxyl, since good reactivity is obtained in a manufacturing process, it is desirable.

[0057]

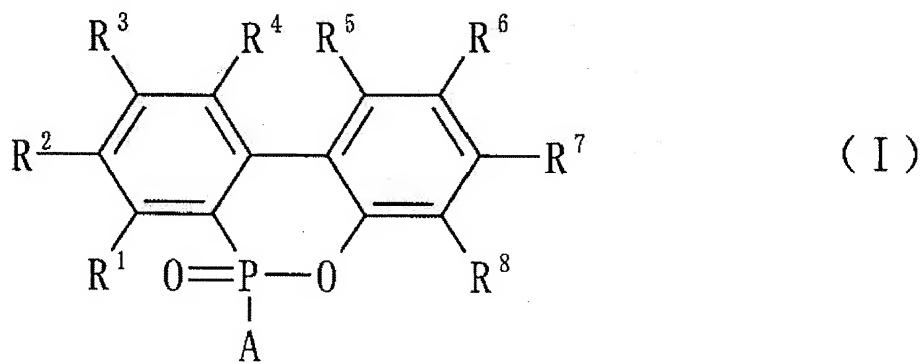
In [if it is preferred that the reactant Lynn content compound (s) is 1 or a thing which it has two pieces about an ester plasticity functional group in the monad and it does in this way especially] the manufacturing process of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), Also when polymerization conditions are adjusted so that unnecessary crosslinking reaction may be eliminated, the phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) which has sufficient degree of polymerization can be obtained. When the reactant Lynn content compound (s) has two ester plasticity functional groups, a good result is obtained by the case where both two ester plasticity functional groups are carboxyl groups, or it is hydroxyl.

[0058]

Especially as the above-mentioned reactant Lynn content compound (s), the compound expressed with following general formula (I) thru/or (III) can be illustrated as a suitable thing from the point that the ease of a reaction, a fire-resistant effect, etc. are excellent. The compound expressed with general formula (I) also especially in these from the point that especially the reactivity of the phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) obtained, the fire retardancy of the epoxy resin composition prepared from this phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), heat resistance, etc. are excellent is the optimal.

[0059]

[Formula 7]



[0060]

(Among a formula, R¹ – R⁸ show a hydrogen atom or an organic group, respectively, may be the same respectively or may differ.) A shows a hydrogen atom or an organic group, may be the same as that of R¹ – R⁸, or may differ. However, at least one of R¹ – R⁸, and A has an ester plasticity functional group.

[0061]

[Formula 8]

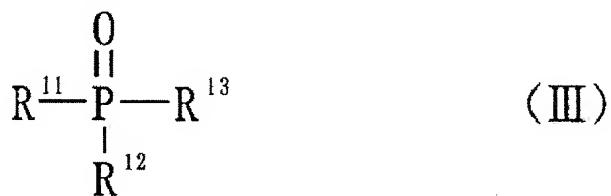


[0062]

(Among a formula, R^9 and R^{10} show a hydrogen atom or an organic group, respectively, may be the same respectively or may differ.) However, either [at least] R^9 or R^{10} has an ester plasticity functional group.

[0063]

[Formula 9]



[0064]

(Among a formula, R^{11} – R^{13} show a hydrogen atom or an organic group, respectively, may be the same respectively or may differ.) However, even if there are little R^{11} – R^{13} , either has an ester plasticity functional group.

Especially as a compound shown in the above-mentioned general formula (I) – (III), one piece or the thing which it has two pieces is preferred in an ester plasticity functional group in a monad.

[0065]

Although a substituent with a proper organic group in the above-mentioned general formula (I) – (III) is chosen and it is not limited in particular here, the univalent organic group of the carbon numbers 1–1000 is preferred. As a univalent organic group, hydrocarbon groups, such as alicycle fellows hydrocarbon groups, such as aliphatic hydrocarbon groups, such as an alkyl group and an alkenyl group, and a cyclohexyl group, aromatic hydrocarbon groups, such as an aryl group, and an aralkyl group, and a carboxyl group, an alkoxy group, etc. are illustrated. These bases may also contain a functional group in it further. For example, it may have a substituent containing an ester plasticity functional group (ester plasticity derivation group derived from a carboxyl group, hydroxyl, and these). However, as for the number of the ester plasticity functional groups which exist in a monad, it is preferred like previous statement that it is 1 or two pieces.

[0066]

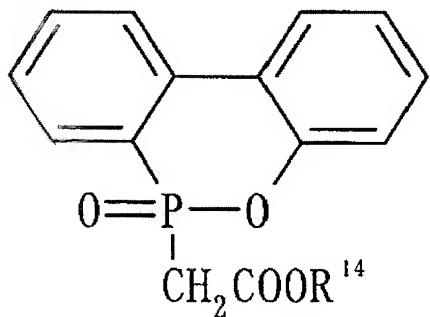
As for these, although a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) is one piece or a thing which it has two pieces preferably about an ester plasticity functional group, existing in A which is an organic group is desirable. Among compounds expressed with the above-mentioned general formula (I), especially a suitable thing, R^1 – R^8 are hydrogen atoms, and A as an ester plasticity functional group Hydroxyl, Have two pieces and an ester plasticity derivation group derived from a carboxyl group or these in this case, [one piece or] Reactivity at the time of adjustment of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) is made good, Especially the reactivity of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) obtained, the fire retardancy of an epoxy resin composition prepared from this phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), heat resistance, etc. should be excelled.

[0067]

What is expressed with following-chemical-formula (a) – (e) as what that is expressed with general formula (I), and is the optimal as a reactant Lynn content compound (s) can be illustrated.

[0068]

[Formula 10]



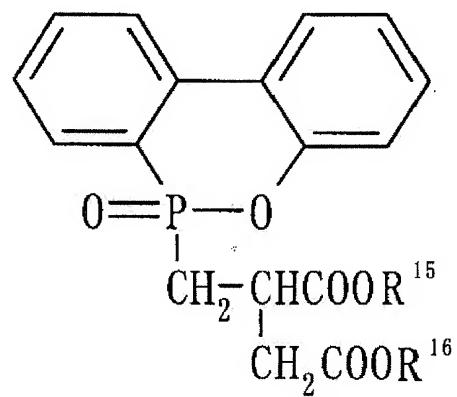
(a)

[0069]

(R¹⁴ shows among a formula an alkyl group or an alicycle group which has straight chain shape or branching of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–6.)

[0070]

[Formula 11]



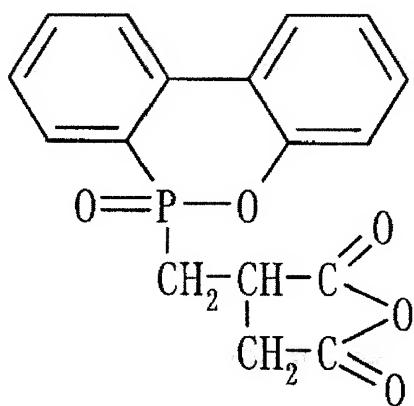
(b)

[0071]

(Among a formula, R¹⁵ and R¹⁶ may show the alkyl group or alicycle group which has the straight chain shape of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–6, or branching, respectively, and what has same R¹⁵ and R¹⁶ may differ.)

[0072]

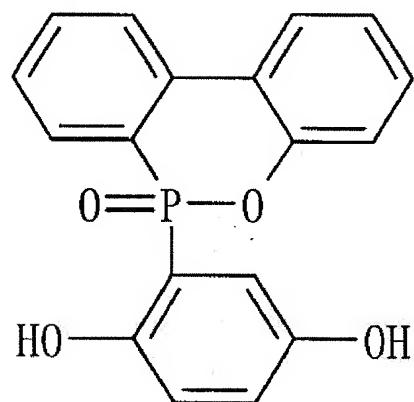
[Formula 12]



(c)

[0073]

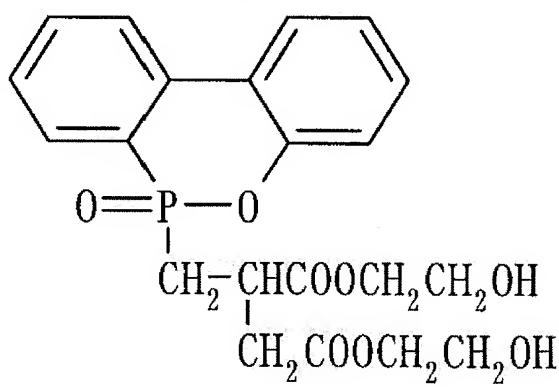
[Formula 13]



(d)

[0074]

[Formula 14]



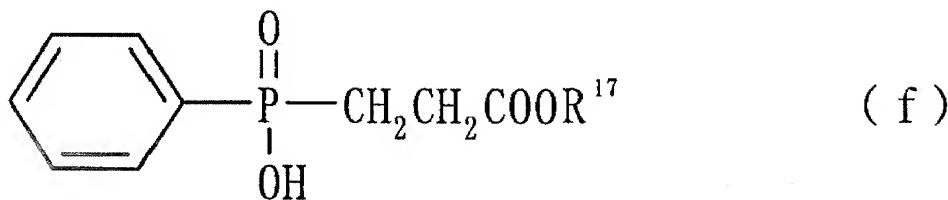
(e)

[0075]

As a suitable thing, what is expressed with the following chemical formula (f) and (g) can be especially illustrated among compounds expressed with the above-mentioned general formula (II).

[0076]

[Formula 15]

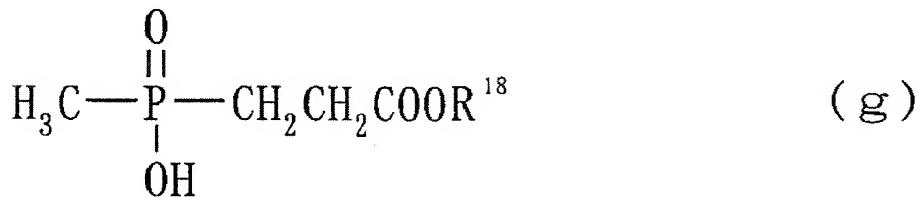


[0077]

(R¹⁷ shows among a formula the alkyl group or alicycle group which has the straight chain shape of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6, or branching.)

[0078]

[Formula 16]



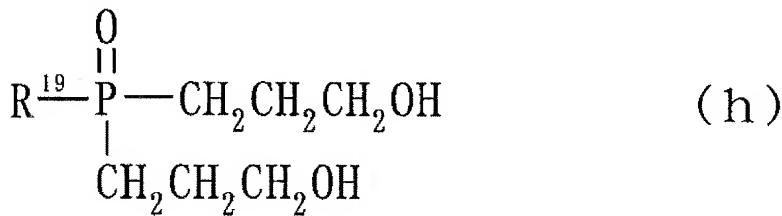
[0079]

(R¹⁸ shows among a formula the alkyl group or alicycle group which has the straight chain shape of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6, or branching.)

As a suitable thing, what is expressed with a following chemical formula (h) can be especially illustrated among the compounds expressed with the above-mentioned general formula (III).

[0080]

[Formula 17]



[0081]

(R¹⁹ shows among a formula an alkyl group or an alicycle group which has straight chain shape of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-6, or branching.)

When the above and the reactant Lynn content compound (s) manufacture phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), methanol, It is preferred to dissolve or distribute dihydric alcohol, such as monohydric alcohol, such as ethanol, ethylene glycol, propylene glycol, and a butylene glycol, and to add to the system of reaction.

[0082]

In this invention, the amount of the reactant Lynn content compound (s) used, Content of a phosphorus atom originating in the reactant Lynn content compound (s) in phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) obtained, It is made it to be set to not less than 500 ppm desirable still more preferably for that it is the adjusted quantity so that it may be set to not less than 300 ppm with a wt. ratio to the whole quantity of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C). When doing in this way, fire retardancy which was [as opposed

to / especially / phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C)] excellent should be given, and the fire retardancy of an epoxy resin composition prepared from this phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), especially heat resistance, etc. should be excelled. Although a maximum in particular of the amount of this reactant Lynn content compound (s) used is not limited, It is preferred that content of the above-mentioned phosphorus atom blends in the range used as 200000 ppm or less, and the resin characteristic of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) can be prevented from preventing generating of poor polymerization nature in this case, and being spoiled.

[0083]

Each of above-mentioned ingredients which are used here in obtaining phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), It is preferred that a total and a total of hydroxyl and an ester plasticity derivation group of a carboxyl group contained in each ingredient and its ester plasticity derivation group blend so that it may become the range of 1:1-2.5 by mole fraction.

[0084]

a polyfunctional compound, for example, pentaerythritol, publicly known when preparing phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), in order to adjust a molecular weight, trimethylolpropane, dimethylolbutanoic acid, 3 functional carboxylic acid, etc. -- proper **** for quantity -- things are also preferred. Since it may act as a terminal stopper when the functional group (ester plasticity functional group) uses one thing as a reactant Lynn content compound (s) especially, it is preferred to use the above-mentioned polyfunctional compound together suitably.

[0085]

It is also possible to use para-hydroxybenzoic acid, univalent fatty alcohol, etc. collectively as reaction components other than the above, for example.

[0086]

Phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) can be obtained with a publicly known polyester manufacturing method. For example, an ester exchange reaction of a direct esterification reaction or an ester plasticity derivative of dicarboxylic acid using dicarboxylic acid and glycol, and glycol can be made into the 1st step reaction, and it can manufacture by the 2nd step reaction to which the polycondensation of this resultant is carried out.

[0087]

It can add at arbitrary stages of a to [from the beginning of the 1st step reaction of the above / the 2nd-step ending reaction], and a reaction can be presented with the above-mentioned dicarboxylic acid component (p) and ingredients other than a glycol component (q).

[0088]

An ester exchange reaction of dicarboxylic acid diester and glycol which are the most general methods in these is made into the 1st step reaction, and this resultant is concretely explained using a manufacturing method which consists of the 2nd step reaction that carries out a polycondensation. In the 1st-step ester exchange reaction, all the reaction components with which manufacture of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) is presented may also be taught by package from the beginning, and the reactant Lynn content compounds (s) may be added at the time of an ester polycondensation reaction. In the case of package preparation, an ester exchange reaction adds dicarboxylic acid diester, a glycol compound, and the reactant Lynn content compound (s) to a reaction vessel, for example, and under ordinary pressure conditions, temperature-up heating is gradually carried out to 150-250 **, and it performs an ester exchange reaction by inert gas atmospheres, such as nitrogen gas.

[0089]

The 2nd-step polycondensation reaction is performed under decompression below 6.7 hPa (5mmHg), and, for example in a 160-280 ** temperature requirement. Thus, phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) is obtained. In an ester exchange reaction and a polycondensation reaction, publicly known titanium, antimony, lead, zinc, magnesium, calcium, manganese, an alkali metal compound, etc. may be conventionally used as a catalyst at arbitrary stages.

[0090]

As for phosphorus atom content fire retardancy polyester resin in a case of using for an epoxy resin composition of this invention (C), it is preferred that number average molecular weights are 1000–50000. When this number average molecular weight is 1000–50000, fire retardancy which was [as opposed to / especially / phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C)] excellent can be given. The fire retardancy of a hardened material of an epoxy resin composition prepared from this phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), especially heat resistance, etc. should be excelled. In phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) to which a reaction group was given especially in such a molecular weight range. Outstanding reactivity with an epoxy resin should be given and especially the heat resistance etc. of a hardened material of an epoxy resin composition which contains this phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) as a hardening agent (B) should be excelled. Although restriction in particular is not carried out, content in an epoxy resin of such phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), In order to obtain an epoxy resin composition excellent in the fire retardancy of a hardened material, heat resistance, solder-proof nature, moisture resistance, especially tracking resistance, etc.. It is preferred to blend so that content (phosphorus content at the time of converting into the Lynn simple substance) of a phosphorus atom in the constituent whole quantity may be preferably set to not less than 200 ppm with a wt. ratio. Although a maximum in particular of loadings at this time is not restricted, it is preferred to blend so that content of a phosphorus atom in the constituent whole quantity may be set to 150000 ppm or less with a wt. ratio.

[0091]

In making some phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) or phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which uses all and has a reaction group contain, Although some hardening agents (B) or phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which uses all and has a reaction group is made contained, In this case, in order to obtain an epoxy resin composition excellent in the fire retardancy of a hardened material, heat resistance, solder-proof nature, moisture resistance, especially tracking resistance, etc., It is [be / it / under / whole-quantity / of a hardening agent (B) / setting] preferred to make it content of a hardening agent of others to phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) of one weight section, such as novolak resin, serve as the range of 0 – 10 weight section.

[0092]

In addition to each above-mentioned ingredient, an organic solvent (D) can be used for an epoxy resin composition of this invention if needed. When adjusting a varnish for electric laminate sheets, it is especially preferred to use each ingredient of the above (A), (B), (C), and (D) as an indispensable ingredient. When using an epoxy resin composition of this invention for other uses, such as a paint use, of course, each ingredient of (A), (B), (C), and (D) may be used together.

[0093]

Especially as an organic solvent (D), although not limited. For example, acetone, methyl ethyl ketone, toluene, xylene, methyl isobutyl ketone, Ethyl acetate, ethylene-glycol-monomethyl-ether, N, and N-dimethylformamide, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butanol, methoxy propanol, and ethylcarbitol, toluene, cyclohexanone, etc. are mentioned. These solvents use only one sort, and also can be suitably used as a partially aromatic solvent beyond two sorts or it.

[0094]

Although the amount in particular of organic solvent (D) used is not restricted, it is preferred that impregnating ability to a substrate in a case of producing prepreg, resin adhesion, etc. are the ranges which will be 40 to 70 % of the weight from a point which becomes good also in 30 % of the weight or more of solids concentration in a varnish.

[0095]

Various additive agents, fire retardant, a filler, etc. can be further blended with an epoxy resin composition of this invention suitably if needed. It is desirable to blend especially an inorganic system filler (E) from a point that higher fire retardancy is acquired.

[0096]

Especially as this inorganic system filler (E), although not restricted, For example, silica, talc,

calcium carbonate, magnesium carbonate, aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, aluminum oxide, magnesium oxide, aluminum silicate, and lithium aluminum silicate, barium titanate, barium sulfate, silicon nitride, boron nitride, etc. are raised.

[0097]

It is preferred to blend an inorganic system filler (E) so that content in inside of a constituent of this inorganic system filler (E) may be 150 or less weight sections to a total of 100 weight sections of an epoxy resin (A), a hardening agent (B), and fire retardant (C). even if it uses it more mostly than this, an effect given to fire retardancy is the same, and there is a possibility that other laminate sheet characteristics, such as drilling nature, may fall conversely.

[0098]

In addition, although various additive agents, such as a penetrating agent and a leveling agent, can be blended suitably, in order to make an effect of this invention remarkable, when it is more desirable to avoid these use if possible and uses it, it is preferred that it is 5 or less % of the weight of a range among a constituent.

[0099]

An epoxy resin composition of this invention explained in full detail above is very useful for an electric laminate sheet use as stated above. Although a method in particular of manufacturing a laminate sheet from an epoxy resin composition of this invention is not restricted, in not using an organic solvent (D), for example, Heat melting of the solid constituent which consists of each ingredient which constitutes an epoxy resin composition is carried out, It impregnates with a substrate at a rate used as a predetermined resin amount (preferably 30 to 70 % of the weight), When preparing as a varnish using an organic solvent (D), each ingredient which constitutes an epoxy resin composition is blended, and a varnish is adjusted, and a substrate is impregnated at a rate used as a predetermined resin amount (preferably 30 to 70 % of the weight), and let this be prepreg. moreover -- using this prepreg -- a specified number -- hot press of the prepreg of 1-10 sheets is carried out preferably, and a laminate sheet is obtained.

[0100]

When obtaining a metal tension laminate sheet, a specified number and a method of obtaining them to them preferably by arranging and carrying out hot press of the metallic foils, such as copper foil, to the whole surface or both sides of prepreg of 1-10 sheets are mentioned.

[0101]

To the above laminate sheets or a metallic foil tension laminate sheet, a conductor wire can be formed in the whole surface or both sides with an additive process, a subtractive process, etc., and a printed wired board can be obtained.

[0102]

As a substrate for obtaining prepreg here, Not a thing limited especially but a proper thing usable to a prepreg formation use can be adopted, for example, textile fabrics or nonwoven fabrics of organic textiles, such as textile fabrics of inorganic fibers, such as a glass cloth and a nonwoven glass fabric, or a nonwoven fabric, aramid resin textile fabrics, and an aramid resin nonwoven fabric, etc. are mentioned.

[0103]

Although not restricted especially as conditions in the case of heat pressure molding at the time of laminate sheet formation, for 10 to 240 minutes can apply preferably as the range of 2 - 10MPa, and a time condition as the range of 120-220 **, and pressure conditions as temperature conditions, for example.

[0104]

Although an epoxy resin composition of this invention is very useful as an object for electric laminate sheets as above-mentioned, with combination with a hardening agent, it can also be used for various applications, such as adhesives, casting, and a paint, for example, it is applied to copper foil as adhesives, and dry semi-hardening is carried out to it, and it can be applied to build up construction methods.

[0105]

Namely, an epoxy resin composition of this invention, without reducing heat resistance, Since a fire-resistant hardened material of a non halogen system can be obtained, it is suitable for a use,

especially glass epoxy laminate sheets, such as closure, lamination, and a paint, or IC sealing agents, and since it excels in metal adhesion further, an epoxy resin composition for covering suitable also for resist or a paint use can be provided.

[0106]

[Example]

Next, this invention is not limited by these examples although an example explains this invention.

[0107]

Unless the following synthetic examples, examples, and comparative examples are indicated to be "parts" in particular, it is a weight reference altogether.

[0108]

The physical properties of the number average molecular weight of polyester resin of the examples 1 thru/or 5 of the following composition and Examples 1 thru/or 7, and the comparative examples 1 thru/or 3 are measured with the following test methods.

[0109]

(1) Measurement of a number average molecular weight

The THF solution was prepared so that it might become in ml and 10mg /about solid content about each sample, and it measured according to the following measuring condition in amount of injections 100 microliter respectively.

- GPC measuring device : SHODEX SYSTEM 11 by Showa Denko K.K.

- Column : 4 in-series mobile phase of SHODEX KF-800P, KF-805, KF-803, and KF-801 (all are the Showa Denko K.K. make)

- THF flow : a part for 1-ml/

- Column temperature : 45 **

- Detector : RI

- Conversion : polystyrene

(2) Fire retardancy

It examined based on UL94 inflammability-test method.

[0110]

(3) Tracking resistance

Based on UL-1410, it asked for the voltage corresponding to 50 drops about each sample from the number of titration-voltage curve obtained by arranging an electrode on the substrate face.

[0111]

(4) Tear off and it is strength.

It examined based on JIS C 6481.

[0112]

(5) Heat resistance

About each sample, the specimen of 25 mm x 25 mm of copper clad laminates was floated on a 280 ** solder bath for 5 to 20 minutes (5-minute unit), the existence of blistering was examined, and it evaluated as follows.

O : -- completely -- nothing and O: -- it is in part -- those with **:voluminousness, and x: -- all -- ***.

[0113]

(6) Moisture resistance

About each sample, it was immersed for 10 seconds after steam-under-pressure processing (120 ** and 2 atmospheres) and into a 280 ** solder bath, the existence of blistering was examined, and it evaluated as follows.

O : -- completely -- nothing and O: -- it is in part -- those with **:voluminousness, and x: -- all -- ***.

[0114]

<Composition of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C)>

[The synthetic example 1]

To a reactor, 273.6 copies of 2,6-naphthalene-dicarboxylic-acid dimethyl, 31.1 copies of dimethylterephthalic acid, 136.6 copies of ethylene glycol, 0.1 copy of titanium oxalate potassium is added as 104.0 copies of 2,2-dimethyl- 1,3-propanediol, reactant Lynn content compound (s)

(reactant Lynn content compound shown with above-mentioned chemical formula (e) (s)) 152.0 copy, and a catalyst, Temperature up was carried out to 200 **, carrying out stirring mixing in ordinary pressure and a nitrogen atmosphere. Next, after carrying out temperature up of the reaction temperature even to 260 ** gradually over 4 hours and terminating an ester exchange reaction, 61.5 copies of trimellitic anhydride was added, it decompressed gradually at 250 **, the polycondensation reaction was performed for 30 minutes under the conditions of 250 ** and 0.5mmHg (66.7 Pa), and phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) of acid value 58.2 and the number average molecular weight 5100 was obtained.

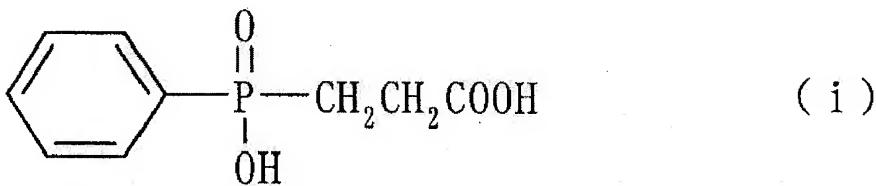
[0115]

[The synthetic example 2]

To a reactor, 273.6 copies of 2,6-naphthalene-dicarboxylic-acid dimethyl, 46.6 copies of dimethylterephthalic acid, 223.5 copies of ethylene glycol, 0.1 copy of titanium oxalate potassium was added as 53.7 copies of trimethylolpropane, reactant Lynn content compound (s) (reactant Lynn content compound shown by following-chemical-formula (i) (s)) 107.0 copy, and a catalyst, and temperature up was carried out to 200 **, carrying out stirring mixing in ordinary pressure and a nitrogen atmosphere. Next, after carrying out temperature up of the reaction temperature even to 260 ** gradually over 4 hours and terminating an ester exchange reaction, 46.1 copies of trimellitic anhydride was added, it decompressed gradually at 250 **, the polycondensation reaction was performed for 30 minutes under the conditions of 250 ** and 0.5mmHg (66.7 Pa), and phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) of acid value 60.2 and the number average molecular weight 5900 was obtained.

[0116]

[Formula 18]



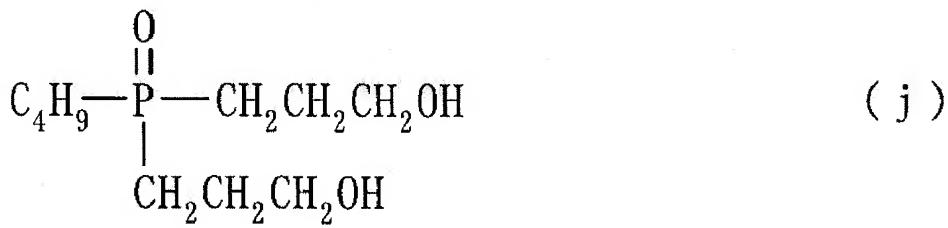
[0117]

[The synthetic example 3]

Changed the reactant Lynn content compound (s) 107.0 copy expressed with chemical formula (i) into the reactant Lynn content compound (s) 111.0 copy expressed with a following general formula (j), and also it is made to be the same as that of the synthetic example 2, Phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) of acid value 59.7 and the number average molecular weight 4600 was obtained.

[0118]

[Formula 19]



[0119]

[The synthetic example 4]

To a reactor, 273.6 copies of 2,6-naphthalene-dicarboxylic-acid dimethyl, 31.1 copies of dimethylterephthalic acid, 136.6 copies of ethylene glycol, 0.1 copy of titanium oxalate potassium

is added as 104.0 copies of 2,2-dimethyl- 1,3-propanediol, reactant Lynn content compound (s) (reactant Lynn content compound shown with above-mentioned chemical formula (e) (s)) 152.0 copy, and a catalyst, Temperature up was carried out to 200 **, carrying out stirring mixing in ordinary pressure and a nitrogen atmosphere. Next, after carrying out temperature up of the reaction temperature even to 260 ** gradually over 4 hours and terminating an ester exchange reaction, 15.3 copies of trimellitic anhydride was added, it decompressed gradually at 250 **, the polycondensation reaction was performed for 30 minutes under the conditions of 250 ** and 0.5mmHg (66.7 Pa), and phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) of acid value 9.7 and the number average molecular weight 5900 was obtained.

[0120]

[The synthetic example 5]

To a reactor, 273.6 copies of 2,6-naphthalene-dicarboxylic-acid dimethyl, 31.1 copies of dimethylterephthalic acid, 136.6 copies of ethylene glycol, 0.1 copy of potassium oxalate is added as 104.0 copies of 2,2-dimethyl- 1,3-propanediol, reactant Lynn content compound (s) (reactant Lynn content compound shown with above-mentioned chemical formula (e) (s)) 152.0 copy, and a catalyst, Temperature up was carried out to 200 **, carrying out agitation mixing in ordinary pressure and a nitrogen atmosphere. Next, after carrying out temperature up of the reaction temperature even to 260 ** gradually over 4 hours and terminating an ester exchange reaction, It decompressed gradually at 250 **, the polycondensation reaction was performed for 50 minutes under the conditions of 250 ** and 0.5mmHg (66.7 Pa), and phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-2) of the acid value 0.8 and the number average molecular weight 6800 was obtained.

[0121]

[Example 1]

as an epoxy resin -- phenol novolak type epoxy resin "EPICLON-770" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 100 copies of weight per epoxy equivalent 189 g/eq, and a bisphenol A type epoxy resin "EPICLON 1051" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 70 copies of weight per epoxy equivalent 470 g/eq, and novolac type phenol resin "PSM-4261" (the Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd. make.) Hydroxyl equivalent 106 g/eq, 63 copies of 80 ** softening temperatures, 81 copies of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin obtained in the synthetic example 1 (C-1), As a hardening accelerator, 0.3 copy of 2-ethyl-4-methylimidazole was dissolved in 80 copies of methyls cellosolve, and a 90 copies of methyl-ethyl-ketone partially aromatic solvent, and the epoxy resin composition (epoxy resin varnish) was prepared.

[0122]

the glass fabrics (made in Asahi Shwe Belle.) which are substrates about this resin varnish 7628 types and 0.18 mm in thickness will be impregnated, and the gel time of the prepreg measured at 170 ** will be about 120 seconds -- as -- a 170 ** oven -- desiccation -- and B-stage was formed and the epoxy resin prepreg of 45 % of the weight of resin amounts was produced.

[0123]

Laminated eight obtained prepgs, and laid 18-micrometer-thick copper foil on top of both sides of the outside, it was made to harden on pressure 3.9MPa (40 kg/cm²), the temperature of 170 **, and the conditions for cooking time 90 minutes, and the laminate sheet of about 1.6 mm of board thickness was produced.

[0124]

About the obtained laminate sheet, after carrying out dissolution removal of the copper foil by the above-mentioned measuring condition from heat resistance (solder-proof nature), moisture resistance, and the laminate sheet obtained by tearing off and measuring strength, fire retardancy and tracking resistance were measured by the above-mentioned measuring condition. The result is shown in Table 1.

[Example 2]

as an epoxy resin -- phenol novolak type epoxy resin "EPICLON-770" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 100 copies of weight per epoxy equivalent 189 g/eq, and a bisphenol A

type epoxy resin "EPICLON 1051" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 70 copies of weight per epoxy equivalent 470 g/eq, and novolac type phenol resin "PSM-4261" (the Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd. make.) Hydroxyl equivalent 106 g/eq, 63 copies of 80 ** softening temperatures, 78 copies of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin obtained in the synthetic example 2 (C-1), As a hardening accelerator, 0.3 copy of 2-ethyl-4-methylimidazole was dissolved in 80 copies of methyls cellosolve, and a 90 copies of methyl-ethyl-ketone partially aromatic solvent, and the epoxy resin composition (epoxy resin varnish) was prepared. This resin varnish was used, and the laminate sheet was produced and evaluated like Example 1. The result is shown in Table 1.

[0125]

[Example 3]

as an epoxy resin -- phenol novolak type epoxy resin "EPICLON-770" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 100 copies of weight per epoxy equivalent 189 g/eq, and a bisphenol A type epoxy resin "EPICLON 1051" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 70 copies of weight per epoxy equivalent 470 g/eq, and novolac type phenol resin "PSM-4261" (the Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd. make.) Hydroxyl equivalent 106 g/eq, 63 copies of 80 ** softening temperatures, 79 copies of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin obtained in the synthetic example 3 (C-1), As a hardening accelerator, 0.3 copy of 2-ethyl-4-methylimidazole was dissolved in 80 copies of methyls cellosolve, and a 90 copies of methyl-ethyl-ketone partially aromatic solvent, and the epoxy resin composition (epoxy resin varnish) was prepared. This resin varnish was used, and the laminate sheet was produced and evaluated like Example 1. The result is shown in Table 1.

[0126]

[Example 4]

as an epoxy resin -- phenol novolak type epoxy resin "EPICLON-770" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 100 copies of weight per epoxy equivalent 189 g/eq, and a bisphenol A type epoxy resin "EPICLON 1051" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 70 copies of weight per epoxy equivalent 470 g/eq, and novolac type phenol resin "PSM-4261" (the Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd. make.) Hydroxyl equivalent 106 g/eq, 72 copies of 80 ** softening temperatures, 85 copies of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin obtained in the synthetic example 4 (C-1), As a hardening accelerator, 0.3 copy of 2-ethyl-4-methylimidazole was dissolved in 80 copies of methyls cellosolve, and a 90 copies of methyl-ethyl-ketone partially aromatic solvent, and the epoxy resin composition (epoxy resin varnish) was prepared. This resin varnish was used, and the laminate sheet was produced and evaluated like Example 1. The result is shown in Table 1.

[0127]

[Example 5]

as an epoxy resin -- phenol novolak type epoxy resin "EPICLON-770" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 100 copies of weight per epoxy equivalent 189 g/eq, and a bisphenol A type epoxy resin "EPICLON 1051" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 70 copies of weight per epoxy equivalent 470 g/eq, and novolac type phenol resin "PSM-4261" (the Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd. make.) Hydroxyl equivalent 106 g/eq, 66 copies of 80 ** softening temperatures, 54 copies of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin obtained in the synthetic example 1 (C-1), 30 copies of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin obtained in the synthetic example 4 (C-1), As a hardening accelerator, 0.3 copy of 2-ethyl-4-methylimidazole was dissolved in 80 copies of methyls cellosolve, and a 90 copies of methyl-ethyl-ketone partially aromatic solvent, and the epoxy resin composition (epoxy resin varnish) was prepared. This resin varnish was used, and the laminate sheet was produced and evaluated like Example 1. The result is shown in Table 1.

[0128]

[Example 6]

as an epoxy resin -- phenol novolak type epoxy resin "EICLON-770" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 100 copies of weight per epoxy equivalent 189 g/eq, and a bisphenol A type epoxy resin "EPICLON 1051" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 70 copies of

weight per epoxy equivalent 470 g/eq, and novolac type phenol resin "PSM-4261" (the Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd. make.) Hydroxyl equivalent 106 g/eq, 81 copies of 80 ** softening temperatures, 85 copies of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin obtained in the synthetic example 5 (C-2), As a hardening accelerator, 0.3 copy of 2-ethyl-4-methylimidazole was dissolved in 80 copies of methyls cellosolve, and a 90 copies of methyl-ethyl-ketone partially aromatic solvent, and the epoxy resin composition (epoxy resin varnish) was prepared. This resin varnish was used, and the laminate sheet was produced and evaluated like Example 1. This result is shown in Table 1.

[0129]

[Example 7]

as an epoxy resin -- phenol novolak type epoxy resin "EICLON-770" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 100 copies of weight per epoxy equivalent 189 g/eq, and a bisphenol A type epoxy resin "EPICLON 1051" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 70 copies of weight per epoxy equivalent 470 g/eq, and novolac type phenol resin "PSM-4261" (the Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd. make.) Hydroxyl equivalent 106 g/eq, 63 copies of 80 ** softening temperatures, 81 copies of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin obtained in the synthetic example 1 (C-1), As a hardening accelerator, 0.3 copy of 2-ethyl-4-methylimidazole, It dissolved in 100 copies of methyls cellosolve, and a 110 copies of methyl-ethyl-ketone partially aromatic solvent, and also 160 copies of aluminum hydroxide powder (made by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) were added as an inorganic system filler, it distributed, and the epoxy resin composition (epoxy resin varnish) was prepared. This resin varnish was used, and the laminate sheet was produced and evaluated like Example 1. This result is shown in Table 1.

[0130]

[Comparative example 1]

as an epoxy resin -- phenol novolak type epoxy resin "EPICLON-770" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 100 copies of weight per epoxy equivalent 189 g/eq, and a bisphenol A type epoxy resin "EPICLON 1051" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 70 copies of weight per epoxy equivalent 470 g/eq, and novolac type phenol resin "PSM-4261" (the Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd. make.) As hydroxyl equivalent 106 g/eq, 72 copies of 80 ** softening temperatures, and a hardening accelerator, 0.3 copy of 2-ethyl-4-methylimidazole was dissolved in 60 copies of methyls cellosolve, and a 70 copies of methyl-ethyl-ketone partially aromatic solvent, and the epoxy resin composition (epoxy resin varnish) was prepared. This resin varnish was used, and the laminate sheet was produced and evaluated like Example 1. The result is shown in Table 1.

[0131]

[Comparative example 2]

as an epoxy resin -- phenol novolak type epoxy resin "EPICLON-770" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 100 copies of weight per epoxy equivalent 189 g/eq, and a bisphenol A type epoxy resin "EPICLON 1051" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 70 copies of weight per epoxy equivalent 470 g/eq, and novolac type phenol resin "PSM-4261" (the Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd. make.) As hydroxyl equivalent 106 g/eq, 72 copies of 80 ** softening temperatures, and a hardening accelerator, 0.3 copy of 2-ethyl-4-methylimidazole, The phosphoric ester system "PX-200" (product made from Daihachi Chemical industry) 80 copy was dissolved in 80 copies of methyls cellosolve, and a 90 copies of methyl-ethyl-ketone partially aromatic solvent as fire retardant, and the epoxy resin composition (epoxy resin varnish) was prepared. This resin varnish was used, and the laminate sheet was produced and evaluated like Example 1. The result is shown in Table 1.

[0132]

[Comparative example 3]

as an epoxy resin -- phenol novolak type epoxy resin "EPICLON-770" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 100 copies of weight per epoxy equivalent 189 g/eq, and a bisphenol A type epoxy resin "EPICLON 1051" (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) 70 copies of weight per epoxy equivalent 470 g/eq, and novolac type phenol resin "PSM-4261" (the Gun-ei

Chemical Industry Co., Ltd. make.) As hydroxyl equivalent 106 g/eq, 72 copies of 80 ** softening temperatures, and a hardening accelerator, 0.3 copy of 2-ethyl-4-methylimidazole, It dissolved in 80 copies of methyls cellosolve, and a 90 copies of methyl-ethyl-ketone partially aromatic solvent, and 280 copies of aluminum hydroxide powder (made by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) were added as an inorganic system filler in this solution, it distributed in it, and the epoxy resin composition (epoxy resin varnish) was prepared. This resin varnish was used, and the laminate sheet was produced and evaluated like Example 1. The result is shown in Table 1.

[0133]

[Table 1]

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
難燃性[UL94]	V-0									
耐テック性(V)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	500
引き剥がし強さ(kN/m)	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.47	1.47
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5分間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
10分間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
15分間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
20分間	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
耐湿性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○

[0134]

[Effect of the Invention]

The laminate sheet using the epoxy resin composition of this invention is what does not have poisonous gas generating at non halogen, and was excellent in fire retardancy, heat resistance, moisture resistance, tracking resistance, etc., and is suitable for electronic equipment etc. so

that clearly from the above explanation and Table 1.

[0135]

Namely, the fire-resistant epoxy resin composition concerning claim 1, Since phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) is contained in the epoxy resin composition which uses an epoxy resin (A) and a hardening agent (B) as an essential ingredient, Non halogen can attain flameproofing by making phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) contain, and there is no generating of poisonous gas in the case of combustion, And it excelled in mold goods, and heat resistance, a water resisting property, and chemical resistance should be further given to the hardened material of this epoxy resin composition, and it should excel in fire retardancy, solder-proof nature, moisture resistance, tracking resistance, etc.

[0136]

The invention of claim 2 the phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which has a reaction group as phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) in claim 1 Since [some hardening agents (B) or since it uses all and contains], The heat resistance, the water resisting property, and chemical resistance which were further excellent in the hardened material of this epoxy resin composition should be given, and fire retardancy, solder-proof nature, moisture resistance, tracking resistance, etc. should be further excellent.

[0137]

Since the invention of claim 3 contains the phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-2) which does not have a reaction group as phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) in claim 1 or 2, The heat resistance, the water resisting property, and chemical resistance which were further excellent in the hardened material of this epoxy resin composition should be given, and fire retardancy, solder-proof nature, moisture resistance, tracking resistance, etc. should be further excellent.

[0138]

In claim 2 or 3, the phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-1) which has a reaction group the invention of claim 4 A dicarboxylic acid component (p), A glycol component (q), a reactant grant ingredient (t), and the reactant Lynn content compound (s), In the sum total of a dicarboxylic acid component (p) and a reactant grant ingredient (t) so that the rate of a reactant grant ingredient (t) may be 1 – 60–mol % A condensation reaction or in order to carry out a polycondensation reaction, The heat resistance, the water resisting property, and chemical resistance which were further excellent in the hardened material of this epoxy resin composition should be given, and fire retardancy, solder-proof nature, moisture resistance, tracking resistance, etc. should be further excellent.

[0139]

In claim 3 or 4, the phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C-2) which does not have a reaction group the invention of claim 5 A dicarboxylic acid component (p), A glycol component (q) and the reactant Lynn content compound (s) A condensation reaction or in order to carry out a polycondensation reaction, The heat resistance, the water resisting property, and chemical resistance which were further excellent in the hardened material of this epoxy resin composition should be given, and fire retardancy, solder-proof nature, moisture resistance, tracking resistance, etc. should be further excellent.

[0140]

Since the invention of claim 6 is that in which a reactant grant ingredient (t) contains at least one of a tribasic acid anhydride and the tetrabasic acid anhydrides in claim 4 or 5, A carboxyl group can be made to be able to remain effectively in phosphorus atom content fire retardancy polyester resin, and the outstanding reactivity can be given.

[0141]

In either of claims 4 thru/or 6, the invention of claim 7 a reactant grant ingredient (t), Since it is a thing containing at least one side of the pyromellitic dianhydride which is the trimellitic anhydride and the tetrabasic acid anhydride which are tribasic acid anhydrides, a carboxyl group can be made to be able to remain effectively in phosphorus atom content fire retardancy polyester resin, and the outstanding reactivity can be given.

[0142]

Since the invention of claim 8 has at least one sort of ester plasticity functional groups as which the reactant Lynn content compound (s) is chosen from a carboxyl group and hydroxyl in either of claims 4 thru/or 7, Good reactivity is obtained in the manufacturing process of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C), and phosphorus atom content fire retardancy polyester resin can be obtained efficiently.

[0143]

Since the inventions of claim 9 are at least one sort of compounds in which the reactant Lynn content compound (s) is chosen from the group of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I), (II), and (III) in either of claims 4 thru/or 8, The fire-resistant effect whose manufacturing efficiency of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) was good, and especially improved and which was excellent is acquired. [of the reactivity at the time of preparation of phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C)]

[0144]

In either of claims 1 thru/or 9, some hardening agents (B) or since it uses all and novolak resin is contained, the crosslinking density of a hardened material increases, Tg (glass transition point), heat resistance, solder heat resistance of the invention of claim 10, etc. improve, and its performance as a laminate sheet use improves especially.

[0145]

Since the weight per epoxy equivalent of an epoxy resin (A) of the invention of claim 11 is 150 – 1000 g/eq in either of claims 1 thru/or 10, The crosslinking density of a hardened material increases, Tg (glass transition point), heat resistance, solder heat resistance, etc. improve, and the performance as a laminate sheet use improves especially.

[0146]

In either of claims 1 thru/or 11, since an epoxy resin (A) consists only of what does not contain a halogen atom in the molecular structure, the invention of claim 12 can non-halogen-ize a constituent, and can control generating of the poisonous gas in the case of combustion.

[0147]

Since the prepreg concerning claim 13 impregnates a substrate with the fire-resistant epoxy resin composition according to any one of claims 1 to 12 and changes, Non halogen can attain flameproofing by making phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) contain, and there is no generating of poisonous gas in the case of combustion, And it excelled in mold goods, and heat resistance, a water resisting property, and chemical resistance should be given to the mold goods which fabricated this prepreg further, and it should excel in fire retardancy, solder-proof nature, moisture resistance, tracking resistance, etc.

[0148]

In order that the laminate sheet concerning claim 14 may fabricate the prepreg according to claim 13, Non halogen can attain flameproofing by making phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) contain, and there is no generating of poisonous gas in the case of combustion, And it excelled in mold goods, and heat resistance, a water resisting property, and chemical resistance should be further given to this laminate sheet, and it should excel in fire retardancy, solder-proof nature, moisture resistance, tracking resistance, etc.

[0149]

In order that the invention of claim 15 may carry out laminate molding of the metallic foil to the whole surface or both sides in claim 14, Non halogen can attain flameproofing by making phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C) contain, and there is no generating of poisonous gas in the case of combustion, And it excelled in mold goods, and heat resistance, a water resisting property, and chemical resistance should be further given to this laminate sheet, and it should excel in fire retardancy, solder-proof nature, moisture resistance, tracking resistance, etc.

[0150]

In order that the printed wired board concerning claim 16 may form a conductor wire in the whole surface or both sides of the laminate sheet according to claim 14 or 15, Non halogen can attain flameproofing by making phosphorus atom content fire retardancy polyester resin (C)

contain in an insulating layer, and there is no generating of poisonous gas in the case of combustion, And it excelled in mold goods, and heat resistance, a water resisting property, and chemical resistance should be further given to this printed wired board, and it should excel in fire retardancy, solder-proof nature, moisture resistance, tracking resistance, etc.

[Translation done.]